

Martensitisch umwandelnde  
Cu-Al-Mn-Legierungen mit gezielt  
eingestellter, hoher Dämpfung für  
isotherme Anwendungen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines

Doktor - Ingenieur

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Sönke Vogelgesang  
aus Hamburg

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

23.11.2007



Vorsitzender der Promotionskommission:

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Wolfgang Schade

Hauptberichterstatlerin:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn

Berichterstatler:

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Dr.-Ing. habil Werner Riehemann





# Kurzfassung

In dieser Arbeit wird ein spezielles Herstellungsverfahren für martensitisch umwandelnde Cu-Al-Mn-Gusslegierungen mit 3-7 Gew.-% Mangan und 10,5-13 Gew.-% Aluminium vorgestellt. Dieses Verfahren soll zur anwendungsspezifischen Einstellung des Dämpfungsmaximums im Bereich der Martensit-Starttemperatur  $M_s$  auf die Arbeitstemperatur durch Gießen herzustellender Werkstücke verwendet werden. Dazu werden die charakteristischen Temperaturen der martensitischen Phasenumwandlung *parallel zum Schmelzbetrieb* schnell und exakt an einer aus der Schmelze entnommenen Probe bestimmt und anschließend durch definierte Zugabe von Legierungselementen auf die Zieltemperatur eingestellt.

Die Umwandlungstemperaturen werden während eines definierten Temperatur-Zeit-Zyklus über die Messung der akustischen Emissionen, die während der martensitischen Phasenumwandlung durch die kooperative Bewegung großer Atomgruppen freigesetzt werden, bestimmt. Die Temperierung der Proben während des Zyklus erfolgt mit Hilfe einer selbst entwickelten Temperierapparatur, in der Peltier-Elemente als Heiz- und Kühlaggregate eingesetzt werden.

$M_s$  wird durch die chemische Zusammensetzung bestimmt. Durch intensive Untersuchung der Abhängigkeit der Martensit- und Austenit-Starttemperatur vom Aluminiumgehalt sind neue Erkenntnisse über die im Vergleich zu anderen Formgedächtnislegierungen wenig erforschten Cu-Al-Mn-Legierungen gewonnen worden. Es wurde festgestellt, dass sich der in Legierungen mit etwa 5 Gew.-% Mangan und 11,4 Gew.-% Aluminium mit steigenden Aluminiumgehalten einsetzende Wechsel der Martensitstruktur von 18R hin zu 2H unmittelbar auf den Verlauf der Martensit-Starttemperatur auswirkt. Neben der Legierungszusammensetzung beeinflussen auch die Abkühlungsbedingungen die Umwandlungstemperaturen. Reproduzierbare und zwischen unterschiedlichen Probenformen vergleichbare Ergebnisse konnten durch gleichartige Wärmebehandlungs- und Abkühlungsbedingungen erzielt werden. Eine gute, sicher reproduzierbare und nur langsam abklingende Kornfeinung von Cu-Al-Mn-Legierungen konnte durch kombinierte Zugabe von Eisen und Bor erreicht werden.

Die in dieser Arbeit entwickelten Methoden wurden durch Herstellung von Proben mit gezielter Einstellung von  $M_s$  auf 20 °C zur Erzielung eines hohen Dämpfungsvermögens bei Raumtemperatur erfolgreich überprüft. Der Einsatz entsprechend hergestellter metallischer Konstruktionswerkstoffe ist eine innovative, einfache und wirkungsvolle Maßnahme zur Verringerung und Vermeidung von Schwingungen und Vibrationen, die zu hohen Schallemissionen führen und die Lebensdauer der beteiligten Komponenten bzw. der gesamten Konstruktionen verringern können.



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Gießereitechnik am Institut für Metallurgie der Technischen Universität Clausthal.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn, die mein Interesse an den Themen dieser Arbeit geweckt und die Arbeit betreut hat. Sie hat durch ihre Unterstützung und die Übernahme des Erstgutachtens diese Arbeit ermöglicht.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil Werner Riehemann, Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik, danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates, die reichhaltige Unterstützung sowie für die zahlreichen Gespräche.

Ich danke den technischen Angestellten beider Institute für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit, insbesondere Herrn Andreas Dittelbach und Herrn Frank Koch für die schnelle und sorgfältige Erledigung zahlreicher Kleinaufträge, Herrn Bernd Brinkhaus für die metallographische Probenpräparation und Frau Petra Dröttboom für die Durchführung der DSC - Messungen.

Weiterhin danke ich meinen Kollegen an beiden Instituten für die freundschaftliche und kooperative Zusammenarbeit. Dabei danke ich besonders Frau Dr.-Ing. Agnieszka Mielczarek für die Messung der Dämpfung an meinen Proben und die zahlreichen anregenden Diskussionen, Herrn Dipl.-Ing. Andreas Janz für die Durchführung der PANDAT - Berechnungen und die damit verbundenen Anregungen und Herrn Dr.-Ing. (UA) Hennadiy Zak für zahlreiche interessante Diskussionen und seine Geduld mit meinen Fragen. Außerdem danke ich den Studenten Andreas Wüstenhagen, Andreas Fischer, Johannes Janz, Sebastian Hellfeier und Sebastian Cramer für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche und der anschließenden Messungen.

Ein abschließender Dank gilt meiner Familie und zahlreichen Freunden, die mich während der Entstehung dieser Arbeit immer wieder motiviert und mir dadurch den nötigen Rückhalt gegeben haben. Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Das Dreistoffsystem Cu - Al - Mn . . . . .	5
2.2	Materialverhalten von Formgedächtnislegierungen . . . . .	8
2.2.1	Die martensitische Phasenumwandlung . . . . .	8
2.2.2	Dämpfung in Formgedächtnislegierungen . . . . .	15
2.3	Einflüsse auf die Umwandlungstemperaturen . . . . .	21
2.3.1	Einfluss von Aluminium und Mangan . . . . .	21
2.3.2	Einfluss der Korngröße und der Abkühlungsgeschwindigkeit . .	22
2.4	Kornfeinung . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen</b>	<b>29</b>
3.1	Überblick . . . . .	29
3.2	Probenherstellung . . . . .	30
3.2.1	Herstellung der Schmelzen . . . . .	30
3.2.2	Herstellung der Drahtproben . . . . .	31
3.2.3	Einstellung unterschiedlicher Umwandlungstemperaturen . . .	32
3.2.4	Einstellung unterschiedlicher Korngrößen . . . . .	34
3.2.5	Einstellung unterschiedlicher Abkühlungsbedingungen . . . . .	35
3.2.6	Kornfeinungsuntersuchungen . . . . .	35
3.3	Messung der Umwandlungstemperaturen . . . . .	37
3.3.1	Qualitative Abschätzung der Umwandlungstemperaturen . . .	38
3.3.2	Probentemperierung während der Messung . . . . .	39
3.3.3	Messung des elektrischen Widerstands . . . . .	42
3.3.4	Messung der akustischen Emission . . . . .	44
3.3.5	Differential Scanning Calorimetry . . . . .	45
3.4	Messung der Dämpfung . . . . .	47

<b>4</b>	<b>Auswahl der Bestimmungsmethode für <math>M_s</math> und <math>A_s</math></b>	<b>49</b>
4.1	Messung des elektrischen Widerstands . . . . .	49
4.2	Messung der akustischen Emission . . . . .	50
4.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC) . . . . .	52
4.4	Vergleich und Bewertung der Messmethoden . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Beeinflussung von <math>M_s</math> und <math>A_s</math></b>	<b>55</b>
5.1	Einfluss von Aluminium auf $M_s$ und $A_s$ . . . . .	56
5.1.1	Legierungen mit 6,9 - 7,1 Gew.-% Mangan . . . . .	57
5.1.2	Legierungen mit 5,0 - 5,2 Gew.-% Mangan . . . . .	60
5.1.3	Legierungen mit 3,0 - 3,2 Gew.-% Mangan . . . . .	69
5.2	Einfluss von Mangan auf $M_s$ und $A_s$ . . . . .	72
5.3	Einfluss des Abbrands der Legierungselemente . . . . .	75
5.4	Weitere Einflussfaktoren auf $M_s$ und $A_s$ . . . . .	78
5.4.1	Randschichtoxidation während der Glühbehandlung . . . . .	78
5.4.2	Einfluss der Korngröße auf $M_s$ und $A_s$ . . . . .	80
5.4.3	Einfluss der Abkühlungsbedingungen auf $M_s$ und $A_s$ . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Kornfeinung von Cu - Al - Mn - Legierungen</b>	<b>89</b>
6.1	Zusatz von Eisen und Bor . . . . .	91
6.2	Zusatz von Zirkonium mit Eisen, Bor, Phosphor . . . . .	94
6.3	Zusatz von Titan, Titan und Bor, Vanadium . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Gezielte Einstellung von <math>M_s</math></b>	<b>99</b>
7.1	Allgemeine Beschreibung . . . . .	100
7.2	Konkretisierung anhand eines Beispiels . . . . .	101
7.3	Bewertung und Vergleich der Dämpfung . . . . .	103
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>111</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Unterdrückung von mechanischen Schwingungen gewinnt in der Technik zunehmend an Bedeutung, um die Geräuschemissionen von Maschinen, Anlagen, Schiffen und Fahrzeugen zugunsten der Umwelt so weit wie möglich zu reduzieren und die Lebensdauer belasteter Komponenten zu erhöhen. Eine innovative Möglichkeit zum Erreichen dieses Zieles ist die Anwendung metallischer Konstruktionswerkstoffe mit besonders hoher Dämpfung, durch deren Einsatz mechanischen Schwingungen im Rahmen der konstruktiven Vorgaben direkt an der Stelle der Entstehung begegnet werden kann. Durch die Ausnutzung dieser Materialdämpfung kann auf den Einbau von Dämpfern oder die Verwendung massiver Strukturen, die in den meisten Fällen teuer und aufwändig sind, verzichtet werden.

Funktionswerkstoffe, wie zum Beispiel konventionelle Formgedächtnislegierungen, können bei richtiger Herstellung und Anwendung in dieser Hinsicht eine besonders wichtige Stellung einnehmen. Diese Legierungen zeichnen sich durch eine reversible martensitische Phasenumwandlung zwischen der Hochtemperaturphase Austenit und der Niedertemperaturphase Martensit aus, die auch durch eine von außen auferlegte Wechselbelastung ausgelöst werden kann. Dadurch wird im Temperaturbereich der spannungsinduzierten Martensitbildung, speziell im Bereich der Martensit - Starttemperatur, auch unter isothermen Bedingungen eine besonders hohe innere Reibung erreicht [Mue1991]. Die daraus hervorgehende hohe Dämpfung macht diese Legierungen gerade für Dämpfungsanwendungen sehr interessant. Diese Werkstoffe stellen eine interessante Bereicherung der Werkstoffpalette dar und erhalten durch die steigende Nachfrage nach der Reduktion von Vibrationen und Geräuschen große Aufmerksamkeit [Koe2005-1, vHu2003].

Formgedächtnislegierungen wie Ni-Ti, Cu-Zn-Al und Cu-Al-Ni sind für ihre hohe Festigkeit und ihr Dämpfungsvermögen bekannt, werden aber durch ihren hohen Preis (Ni-Ti) bzw. ihre schlechte Verarbeitbarkeit und hohe elastische Anisotropie (Cu-Zn-Al und Cu-Al-Ni) auf Nischenanwendungen eingeschränkt [Koe2005-1, Sut2004, Sut2006].

Mn-Cu-Legierungen mit 20 at.-% bis 50 at.-% Kupfer (Sonoston) sind auf Grund ihres Dämpfungsvermögens, ihrer Festigkeit und ihrer geringen Korrosionsneigung sehr interessante Werkstoffe für technische Anwendungen [Rie1996], sind allerdings bei Raumtemperatur stabil austenitisch. Eine hohe Dämpfung erreichen diese Legierungen erst nach einer spinodalen Entmischung bei 350 °C-600 °C, aus der eine Kupfer-reiche und eine Mangan-reiche Phase mit etwa 5 at.-% Kupfer hervorgehen. Die Mangan-reiche Phase kann martensitisch umwandeln und liefert zwischen +5 °C und -45 °C ihre maximale Dämpfung [Klo1995-1]. Der Anteil der hochdämpfenden Phase am Gesamtgefüge nimmt mit steigendem Anteil an Kupfer in der Legierung ab.

In den in dieser Arbeit behandelten Cu-Al-Mn-Legierungen kann der Temperaturbereich der martensitischen Phasenumwandlung durch Variation der chemischen Zusammensetzung zwischen -180 °C und +230 °C eingestellt werden [Zak1995]. Zusätzlich weisen diese Legierungen ebenso gute Formgedächtniseigenschaften wie Ni-Ti-Legierungen auf und besitzen im Temperaturbereich der spannungsinduzierten Martensitbildung eine hohe Dämpfung [Koe2005-1].

In dieser Arbeit wird ein Verfahren zur genauen Einstellung der Martensit-Starttemperatur von Cu-Al-Mn-Legierungen auf eine vorgegebene Temperatur vorgestellt. Dieses Verfahren dient zur anwendungsspezifischen Einstellung des Dämpfungsmaximums im Bereich der Martensit-Starttemperatur auf die Arbeitstemperatur des durch Gießen herzustellenden Werkstücks. Dazu werden die charakteristischen Temperaturen der martensitischen Phasenumwandlung schnell und genau an einer aus der Schmelze entnommenen Probe *parallel zum Schmelzbetrieb* bestimmt und anschließend durch definierte Zugabe von Legierungselementen auf die Zieltemperatur eingestellt. Durch Anwendung eines entsprechenden Herstellungsverfahrens kann die besonders hohe Dämpfung in diesem Temperaturbereich für technische Anwendungen ausgenutzt werden.

Im Gegensatz zu den oben genannten Legierungen wurden die martensitisch umwandelnden Cu-Al-Mn-Legierungen erst relativ wenig erforscht, so dass umfangreiche Grundlagenuntersuchungen zur Abhängigkeit der Martensit- und Auste-



---

nit - Starttemperatur vom Aluminium- und Mangangehalt sowie von der Korngröße und den Abkühlungsbedingungen notwendig waren. Diese wurden an Legierungen mit 3 Gew. - % bis 7 Gew. - % Mangan und 13 Gew. - % bis 10,5 Gew. - % Aluminium sehr genau untersucht, da entsprechende Daten bisher nicht zur Verfügung stehen. Um die Herstellung dickwandiger Gussstücke mit über den Querschnitt gleich bleibenden Eigenschaften zu ermöglichen, wurde zusätzlich die Möglichkeit der Kornfeinung dieser Legierungen untersucht.



# Kapitel 2

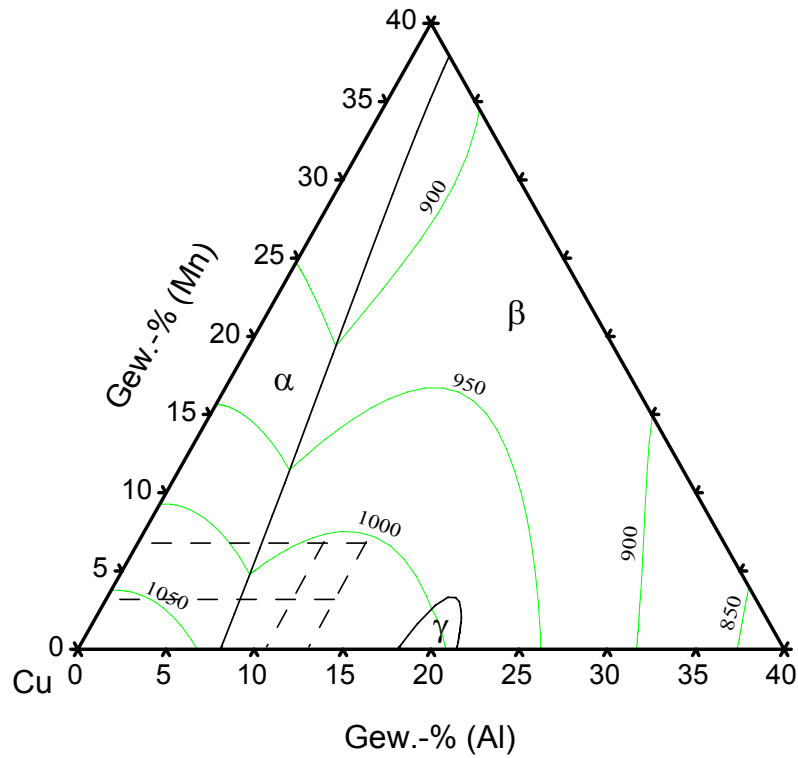
## Grundlagen

### 2.1 Das Dreistoffsystem Cu - Al - Mn

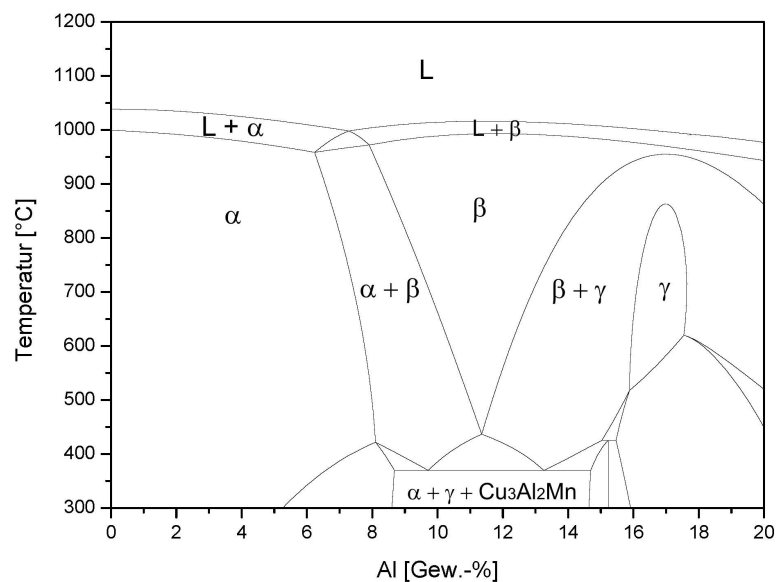
Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen mit 3 Gew.-% bis 7 Gew.-% Mangan und 13 Gew.-% bis 10,5 Gew.-% Aluminium liegen in der Kupfer-reichen Ecke des Systems Cu-Al-Mn auf der Primärfläche der dominierenden Primärphase  $\beta$  und erstarren daher primär zu  $\beta$ -Phase, Abbildung 2.1. In diesem Zusammensetzungsbereich schließen sich an  $\beta$  die Phase  $\alpha$  (Kupfer) und auf dem binären Randsystem Cu-Al die Phase  $\gamma$  an, die nur eine sehr kleine Primärfläche besitzt. Die Liquidustemperaturen der untersuchten Legierungen betragen etwas mehr als 1000 °C.

Abbildung 2.1 zeigt einen Ausschnitt aus der Liquidusoberfläche des Systems Cu-Al-Mn für Gehalte von 60 Gew.-% - 100 Gew.-% Kupfer. Die Liquidusoberfläche wurde wie die nachfolgend dargestellten vertikalen Schnitte durch das dreikomponentige Phasendiagramm von der Arbeitsgruppe Thermochemie und Mikrokinetik am Institut für Metallurgie der TU Clausthal mit Hilfe der Software PANDAT (Kunstname) berechnet.

Abbildung 2.2 zeigt einen mit PANDAT berechneten vertikalen Schnitt durch das dreikomponentige Phasendiagramm bei konstant 5 Gew.-% Mangan in einem Konzentrationsbereich von 0 Gew.-% - 20 Gew.-% Aluminium. Dieser vertikale Schnitt zeigt, ebenso wie die in Abbildung 2.3 gezeigten Schnitte (mit Ausnahme des binären Randsystems Cu-Al), weder ein binäres noch ein quasibinäres System. Daher kann beispielsweise die Zusammensetzung des bei der Erstarrung ausgeschiedenen Feststoffes aus den Abbildungen nicht abgelesen werden.



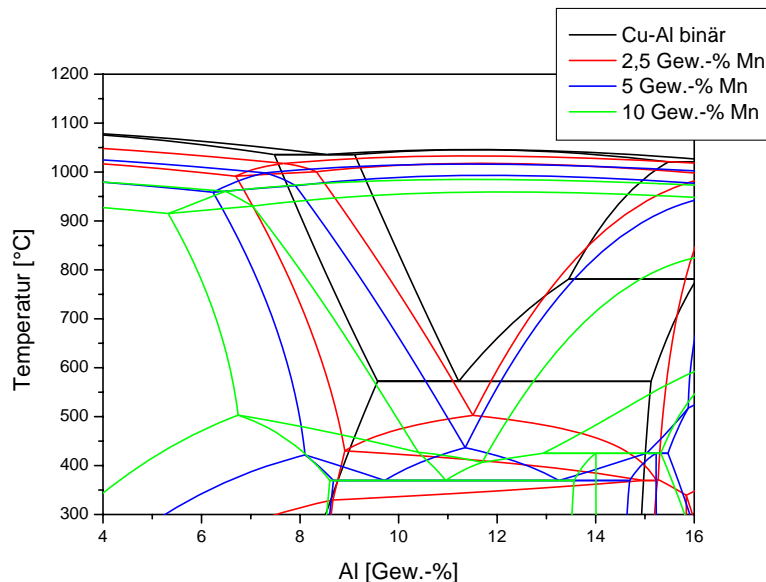
**Abbildung 2.1:** Liquidusoberfläche der Kupfer-reichen Ecke des Systems Cu-Al-Mn mit mindestens 60 Gew.-% Kupfer, Konzentrationen [Gew.-%], Temperaturen [°C], PANDAT-Berechnung



**Abbildung 2.2:** vertikaler Schnitt bei konstant 5 Gew.-% Mangan durch das dreikomponentige Phasendiagramm, PANDAT-Berechnung

In dieser Arbeit wurden unter anderem Legierungen mit 5 Gew.-% Mangan und Aluminiumgehalten zwischen 11,3 Gew.-% und 12,2 Gew.-% untersucht. Diese treten bei von der Zusammensetzung abhängigen Temperaturen oberhalb 440 °C in das Zweiphasengebiet  $\beta + \gamma$  ein. Der Übergang in das Dreiphasengebiet  $\alpha + \beta + \gamma$  erfolgt an diesen Legierungen bei Temperaturen etwas unterhalb von 440 °C. Nach Abbildung 2.2 erfolgt an Legierungen mit 5,0 Gew.-% Mangan und 11,2 Gew.-% Aluminium im Gleichgewichtszustand bei ca. 440 °C ein direkter Übergang vom Einphasengebiet der Phase  $\beta$  in das Dreiphasengebiet der Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ . Bei ca. 360 °C erfolgt eine invariante Vierphasenreaktion, aus der die Phasen  $\alpha$ ,  $\gamma$  und  $\text{Cu}_3\text{Al}_2\text{Mn}$  hervorgehen.

Im Dreiphasengebiet erfolgt die Ausscheidung von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phase auf Kosten der  $\beta$ -Phase. Da die Möglichkeit besteht, dass diese monovariante Reaktion ihren Charakter in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung ändert, ist eine allgemeine Darstellung als Reaktionsgleichung höchstens für einzelne definierte Zusammensetzungen möglich. Für die Legierung mit 83,8 Gew.-% Kupfer, 11,2 Gew.-% Aluminium und 5,0 Gew.-% Mangan zeigte die Erstarrungsrechnung über das gesamte Temperaturintervall des Dreiphasengebiets bis zur Reaktion bei ca. 360 °C eine monotone Zunahme der Phasenanteile sowohl von  $\alpha$  als auch von  $\gamma$  bei gleichzeitiger monotoner Abnahme des Anteils von  $\beta$ . Für diese Legierungszusammensetzung hat die Reaktion also einen eutektoiden Charakter.



**Abbildung 2.3:** vertikale Schnitte durch das dreikomponentige Phasendiagramm bei 0 Gew.-%, 2,5 Gew.-%, 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Mn, PANDAT-Berechnung

Eine Erhöhung des Mangangehalts wirkt sich in erster Linie durch eine Verbreiterung des Stabilitätsbereichs der  $\beta$ -Phase aus. Die Temperatur am Eutektoid im binären System, die in den ternären Systemen der Temperatur am Übergang in das Dreiphasengebiet entspricht, sinkt mit zunehmendem Mangangehalt ab, der Aluminiumgehalt am entsprechenden Punkt bleibt annähernd unverändert. Zur Veranschaulichung wurden in Abbildung 2.3 das binäre Randsystem Cu - Al sowie vertikale Schnitte bei 2,5 Gew.-%, 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Mangan in einem Diagramm für einen Konzentrationsbereich von 4 Gew.-% - 16 Gew.-% Aluminium zusammengefasst.

Der Zerfall von  $\beta$  in die Gleichgewichtsphasen  $\alpha$ ,  $\gamma$  und  $\text{Cu}_3\text{Al}_2\text{Mn}$  wird in Folge einer sehr langsamen Einstellung des Gleichgewichts auch bei langsamer Abkühlung unterdrückt bzw. erfolgt nur partiell. Dadurch bleibt  $\beta$  innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches bei Raumtemperatur metastabil erhalten. Diese besondere Eigenschaft schafft die Voraussetzung für die martensitische Phasenumwandlung und damit für den Formgedächtniseffekt und die hohe Dämpfung der Legierungen [Mat1985, Wac1979, Wac1981].

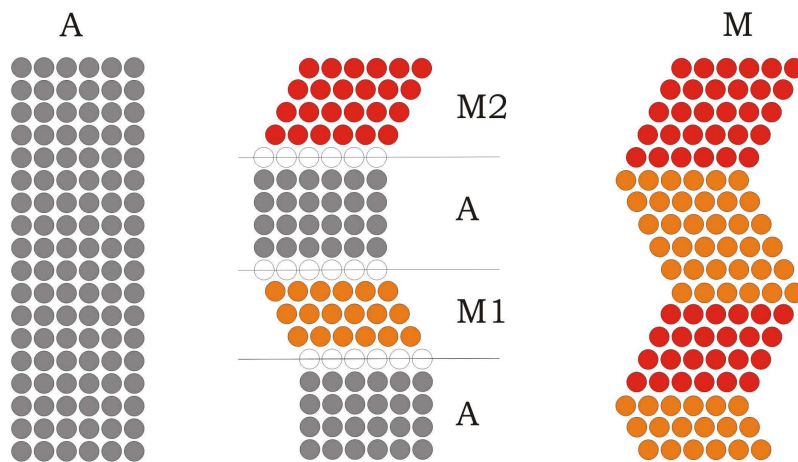
## 2.2 Materialverhalten von Formgedächtnislegierungen

### 2.2.1 Die martensitische Phasenumwandlung

Martensitische Phasenumwandlungen sind eine Untergruppe der diffusionslosen Umwandlungen, die in Form einer Scherung des Kristallgitters eine Gitterumwandlung des Materialgefüges bewirken. Bei diesem Scherprozess bewegen sich die Atome kooperativ um sehr kleine Strecken, die in der Regel kleiner als ein Atomabstand sind, über eine Grenzfläche hinweg [Cla1995, Thi2005]. Für den diffusionslosen Charakter entsprechender Umwandlungen sprechen vor allem der niedrige Temperaturbereich und die hohe Geschwindigkeit der Umwandlung. Zusätzlich verursacht die Umwandlung eine makroskopische Formänderung sowie die Emission von Geräuschen [Cla1995].

Der Übergang von der kubisch-raumzentrierten Hochtemperaturphase *Austenit* in die Niedertemperaturphase *Martensit* ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Bei der Umwandlung entstehen durch die Verzerrung des Kristallgitters

Spannungen, denen der Kristall durch die Bildung unterschiedlicher Martensitvarianten ausweicht, hier die Varianten M1 und M2. Beide Martensitvarianten haben eine identische Kristallstruktur, sind aber unterschiedlich orientiert. In teilmartensitischen Gefügen liegt eine große Anzahl von Grenzflächen zwischen Austenit (A) und Martensit (M1 und M2) vor, die in Abbildung 2.4 durch die offenen Kreise dargestellt sind. Die Martensitvarianten M1 und M2 bilden bei direktem Kontakt Zwillingsgrenzflächen aus, so dass in vollmartensitischen Gefügen (M) eine große Anzahl von Zwillingsgrenzflächen vorhanden ist.



**Abbildung 2.4:** schematische Darstellung der Vorgänge im Gefüge bei der Martensitbildung nach [Thi2005]

Bei der Martensitbildung wird zwischen der durch eine Veränderung der Temperatur ausgelösten *thermisch induzierten* Martensitumwandlung und der durch eine von außen auferlegte Last ausgelösten *spannungsinduzierten* Martensitumwandlung unterschieden [Kai1996, Lan1999]. In Cu-Al-Mn-Legierungen verursacht die thermisch induzierte Martensitbildung einen Formgedächtniseffekt, die spannungsinduzierte Martensitbildung führt zum Auftreten von Superelastizität. In diesen Legierungen sind beide Arten der Martensitbildung vollständig reversibel und liefern Martensite derselben Struktur [Ren1997]. Dadurch wird bei der Bildung von Austenit aus dem Martensit die ursprüngliche Kristallorientierung der Hochtemperaturphase wieder hergestellt. Dies bildet die Grundlage für den Formgedächtniseffekt [Gue2004, Mus2005, Thi2005].

In Cu-Al-Mn-Legierungen gehen aus dem kubisch-raumzentrierten Austenit abhängig von der Elektronenkonzentration  $e/a$ , mit der die Anzahl der freien

Valenzelektronen pro Atom in der Elementarzelle angegeben wird, unterschiedliche Martensitvarianten hervor [Dan1988, Kai1996, Koe2005-1, Gui1991, Gui1992, Mar2004, Sut2004, Sut2006]. Bei der Berechnung der Elektronenkonzentration wird nach [Gui1992] für Kupfer und Mangan von einem, für Aluminium von drei Valenzelektronen pro Atom ausgegangen.

In Legierungen mit  $e/a < 1,45$  [Gui1991] bzw.  $e/a < 1,46$  bildet sich orthorhombischer  $\beta'_1$  - Martensit der Struktur 18R [Gui1992, Kat1994, Mar2004, Obr1997]. In neueren Veröffentlichungen wird für diesen Bereich von monoklinem Martensit der Struktur 6M gesprochen [Koe2005-1, Sut2004, Sut2006]. Oberhalb dieser Elektronenkonzentrationen beginnt die Ausbildung von hexagonalem  $\gamma'_1$  - Martensit mit der Struktur 2H [Gui1991, Gui1992, Kat1994, Mar2004, Obr1997]. Bei niedrigeren Elektronenkonzentrationen, die für die in dieser Arbeit betrachteten Legierungen keine Rolle spielen, kann sich außerdem kubisch - flächenzentrierter  $\alpha'$  - Martensit bilden.

Bei  $e/a = 1,46$  entsprechend einem Aluminiumgehalt von 11,4 Gew.-% liegen nach Guilemany et. al. beide Martensittypen nebeneinander vor [Gui1992], der Übergangsbereich zwischen beiden Martensittypen erstreckt sich nach Danilov und Likhachev zwischen  $e/a = 1,46$  und  $e/a = 1,51$  [Dan1988]. Diese Abhängigkeit der Kristallstruktur von der Elektronenkonzentration ist ein Kennzeichen für so genannte *Hume-Rothery-Legierungen*, die in erster Linie auf den Metallen Kupfer, Silber und Gold mit kubisch - flächenzentrierter Kristallstruktur basieren [Mar2004, vHu2001-1, Wac1981].

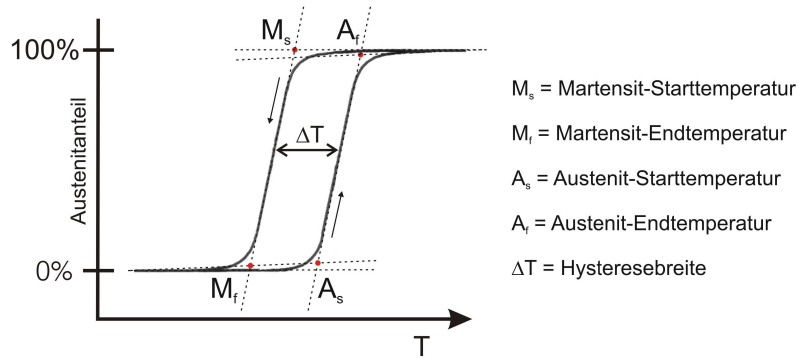
### Thermisch induzierte Martensitbildung und Formgedächtniseffekt

Die thermisch induzierte Bildung von Martensit erfolgt innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls, welches in erster Linie durch die chemische Zusammensetzung der Legierung definiert wird. Dabei erfolgt die Bildung von Austenit aus dem Martensit bei höheren Temperaturen als die Bildung von Martensit aus dem Austenit, so dass die Umwandlung hysteresebehaftet ist [Mue1991, Mus2005, vHu1985-1]. Für die näherungsweise Beschreibung der Hysterese werden die in Abbildung 2.5 eingezeichneten charakteristischen Temperaturen der martensitischen Phasenumwandlung genutzt, die z. B. durch Tangenten an den Wendepunkten bestimmt werden.

Beim Abkühlen beginnt die Bildung von Martensit aus dem Austenit bei der Martensit - Starttemperatur  $M_s$  und endet bei der Martensit - Finishtemperatur  $M_f$  [Bha2003]. Analog beginnt beim Aufheizen des Martensits die Bildung von Austenit

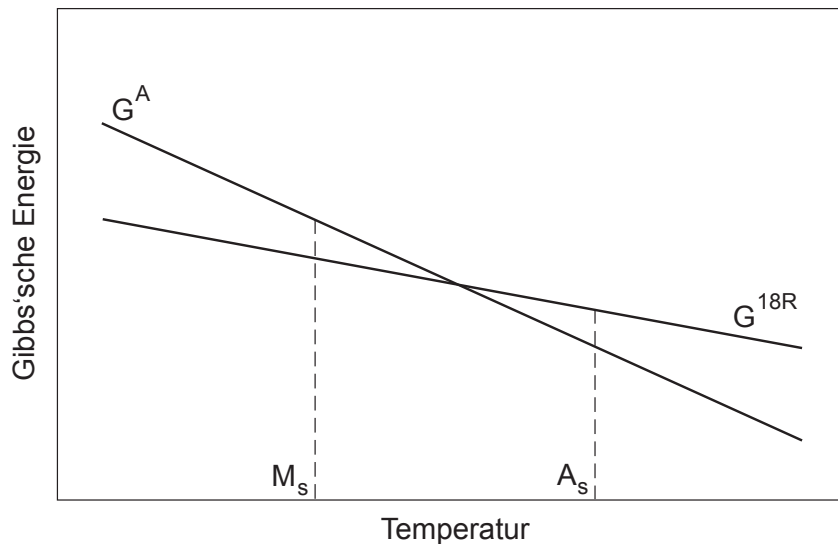


bei der Austenit-Starttemperatur  $A_s$  und endet bei der Austenit-Finisttemperatur  $A_f$  [Bha2003]. Im Idealfall weist das Gefüge bei  $T < M_f$  einen Martensitanteil von 100 % und bei  $T > A_f$  einen Austenitanteil von 100 % auf. Der Temperaturunterschied  $\Delta T$  zwischen der Martensitbildung und der Austenitbildung (Abbildung 2.5) liegt in der Größenordnung von 10 bis 50 K [vHu2001-2].



**Abbildung 2.5:** Temperaturhysterese während der Phasenumwandlung [Thi2005]

Die Ausbildung der thermischen Hysterese lässt sich leicht anhand des Verlaufs der Gibbs'schen Energien von Austenit und Martensit erklären, die in Abbildung 2.6 schematisch für den 18R-Martensit dargestellt sind.



**Abbildung 2.6:** Gibbs'sche Energien von Austenit und 18R-Martensit, schematisch

Ohne Unterkühlungseffekte beginnt die Bildung einer neuen Phase dann, wenn ihre Gibbs'sche Energie die Gibbs'sche Energie der aktuell vorliegenden Phase un-

terschreitet. Für den Beginn der martensitischen Phasenumwandlung ist eine Unterkühlung (Martensitbildung) bzw. eine Überhitzung (Austenitbildung) notwendig, durch die die notwendige Energie zur Überwindung der bei der Umwandlung entstehenden Spannungen zur Verfügung gestellt wird. Aus diesem Grund sind  $M_s$  und  $A_s$  verschieden voneinander und liegen nicht am Schnittpunkt der Kurven, der der Temperatur des thermodynamischen Gleichgewichts beider Phasen entspricht. Die Temperaturhysterese entsteht durch innere Verluste, z. B. durch innere Reibung, während der Phasenumwandlung.

Durch das Auftreten der Phasenumwandlung in einem Temperaturintervall sind hinsichtlich der Kristallstruktur und der Eigenschaften drei Gefügevarianten unterscheidbar, Austenit, Mehrphasengefüge und Martensit. Die Ausbildung bzw. das Vorliegen der einzelnen Gefügevarianten hängt von der thermischen Vorgeschichte des Materials ab. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Stabilitätsbereiche der einzelnen Phasen in Abhängigkeit vom Ursprungsgefüge.

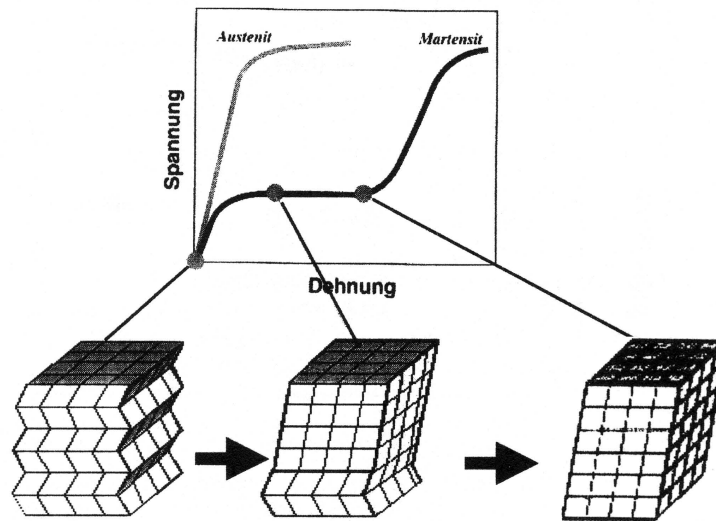
**Tabelle 2.1:** Temperaturbereiche der thermisch induzierten Martensitumwandlung in Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte

Ursprungsgefüge	Martensit	Mehrphasengefüge	Austenit
Austenit	$T < M_f$	$M_f < T < M_s$	$T > M_s$
Mehrphasengefüge	$T < M_f$	$M_f < T < A_f$	$T > A_f$
Martensit	$T < A_s$	$A_s < T < A_f$	$T > A_f$

Der Formgedächtniseffekt beruht auf der martensitischen Phasenumwandlung. Durch die Umwandlung entsteht aus dem kubisch - raumzentrierten Ausgangsgefüge eine verzwilligte Martensitstruktur, die sich aus unterschiedlichen Martensitvarianten sowie, je nach Zusammensetzung, auch unterschiedlichen Martensittypen (18R bzw. 18R und 2H) zusammensetzt (Abbildung 2.4). Unter einer äußeren Last tritt zunächst rein elastische Verformung des Martensits auf, Abbildung 2.7, linke Kristallskizze. Beim Überschreiten einer kritischen Spannung wird der Martensit entzwilligt (mittlere Kristallskizze), bis die maximale reversible Verformung des Martensits erreicht ist (rechte Kristallskizze). Durch diese pseudoplastische Verformung bildet sich in der Spannungs - Dehnungs - Kurve das so genannte Martensitplateau aus<sup>1</sup>. Auf das Martensitplateau folgt ein zweiter Bereich elastischer Verformung und anschließend plastische Verformung bis zum Bruch [Gue2004].

---

<sup>1</sup>Durch die pseudoplastische Verformung können in Ni - Ti - Legierungen reversible Dehnungen in der Größenordnung von etwa 8 % erreicht werden.



**Abbildung 2.7:** Spannungs - Dehnungs - Diagramm einer Formgedächtnislegierung [Gue2004], bearbeitet

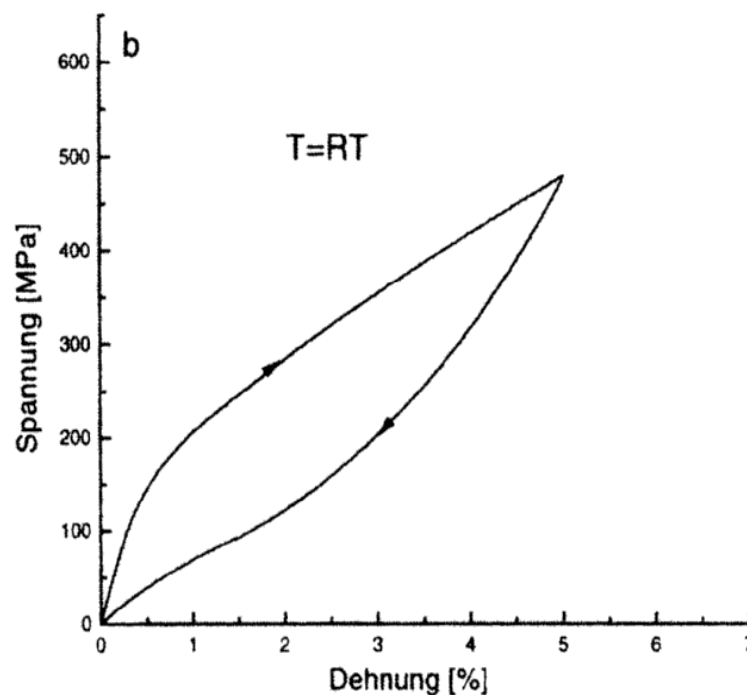
Die pseudoplastische Verformung bleibt bei gleichbleibender Temperatur erhalten. Beim Erwärmen über  $A_f$  hinaus kehren die Atome auf ihre Ausgangspositionen im kubisch-raumzentrierten Austenit zurück. Sofern keine plastische Verformung aufgetreten ist, nimmt das Werkstück dabei seine ursprüngliche Form wieder an, ansonsten bleibt eine Restverformung zurück. Unter der Bedingung einer vollständigen reversiblen Transformation ist die martensitische Umwandlung beliebig oft wiederholbar, da der Austenit stets in genau dieselbe Gitterstruktur zurückkehrt [Mus2005].

### Spannungsinduzierte Martensitbildung und Superelastizität

Zusätzlich zu den bereits genannten charakteristischen Temperaturen der martensitischen Phasenumwandlung ist bei der spannungsinduzierten Martensitbildung die Temperatur  $M_d$  von Bedeutung.  $M_d$  ist eine lastabhängige Martensit-Starttemperatur und als maximale Temperatur für das Auftreten von spannungsinduziertem Martensit definiert [Thi2005].  $M_s$  kann als  $M_d$  im spannungslosen Zustand angesehen werden.

Die spannungsinduzierte Bildung von Martensit erfolgt in austenitischen Gefügen bei konstanter Temperatur innerhalb eines Temperaturintervalls zwischen  $M_s$  und  $M_d$  unter dem Einfluss einer äußeren Last. Unter geringer Last tritt zunächst eine

rein elastische Verformung des Austenits auf. Oberhalb einer kritischen Dehnungsamplitude wird durch die Belastung die Martensit-Starttemperatur zu Temperaturen oberhalb der aktuell vorliegenden Temperatur verschoben und im Material spannungsinduzierter Martensit gebildet, der dieselbe Struktur wie der thermisch gebildete Martensit in Abbildung 2.4 hat. Dieser Martensit wird bei Erhöhung der Belastung gemäß Abbildung 2.7 entzwillingt. Durch Verringerung der Belastung sinkt  $M_d$  wieder auf  $M_s$  ab, und der Martensit wird wieder aufgelöst. Eine durch die Last gebogene Probe nimmt dabei die Ursprungsform wieder an. Dieser Vorgang wird als Superelastizität bezeichnet.

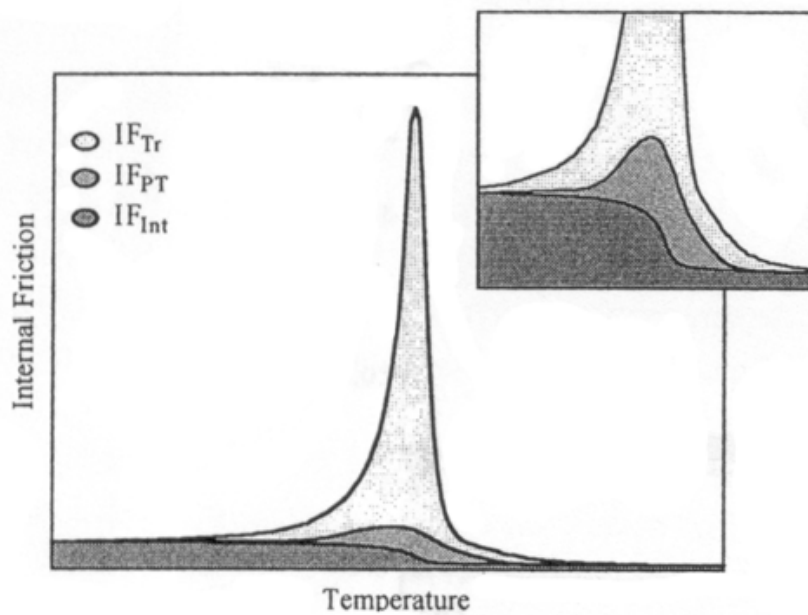


**Abbildung 2.8:** Spannungs-Dehnungs-Hysteresis während der spannungsinduzierten Phasenumwandlung für Temperaturen  $M_s < T < M_d$  [Zak1995]  
81,1 Gew.-% Cu, 8,0 Gew.-% Al, 10,9 Gew.-% Mn

Die durch eine Wechselbelastung hervorgerufene Bildung und Auflösung von Martensit führt zu einer stetigen Bewegung der Phasengrenzflächen zwischen Austenit und Martensit und verursacht durch die damit verbundene stetige Bewegung großer Gruppen von Atomen auch unter isothermen Bedingungen hohe innere Reibung. Durch die mit diesem Vorgang verbundene Dissipation der mechanischen Energie erreicht das Material eine hohe Dämpfung. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm bildet sich dadurch eine mechanische Hysteresis aus, Abbildung 2.8.

### 2.2.2 Dämpfung in Formgedächtnislegierungen

Wie bereits beschrieben wurde, weisen Formgedächtnislegierungen in Abhängigkeit von der Temperatur drei voneinander unterscheidbare Gefügevarianten auf, Austenit, Mehrphasengefüge und Martensit. Diese drei Gefügevarianten sind auch hinsichtlich ihrer Dämpfungseigenschaften deutlich voneinander zu unterscheiden, Abbildung 2.9.



**Abbildung 2.9:** Anteile an der Inneren Reibung in Abhängigkeit von der Temperatur und der vorherrschenden Phase [San2003]

In den Phasen Martensit und Austenit treten jeweils nur die Dämpfungsmechanismen in den einzelnen Phasen auf ( $IF_{Int}$ ). Im Bereich der Phasenumwandlung kommen andere Effekte dazu, was zu einem erhöhten Dämpfungsvermögen führt:

- $IF_{Tr}$  bzw.  $\delta_{Tr}$ : transitorischer Term der inneren Reibung, tritt nur während der Phasenumwandlung und nur für  $dT/dt \neq 0$  auf, ist also an Temperaturveränderungen gebunden
- $IF_{PT}$  bzw.  $\delta_{PT}$ : Dämpfungsanteil durch die isotherme Bewegung von Phasen- und Zwillingsgrenzen während der spannungsinduzierten Martensitbildung
- $IF_{Int}$  bzw.  $\delta_{Int}$ : Dämpfungsvermögen der vorliegenden Phase(n) in Abhängigkeit vom Phasenanteil

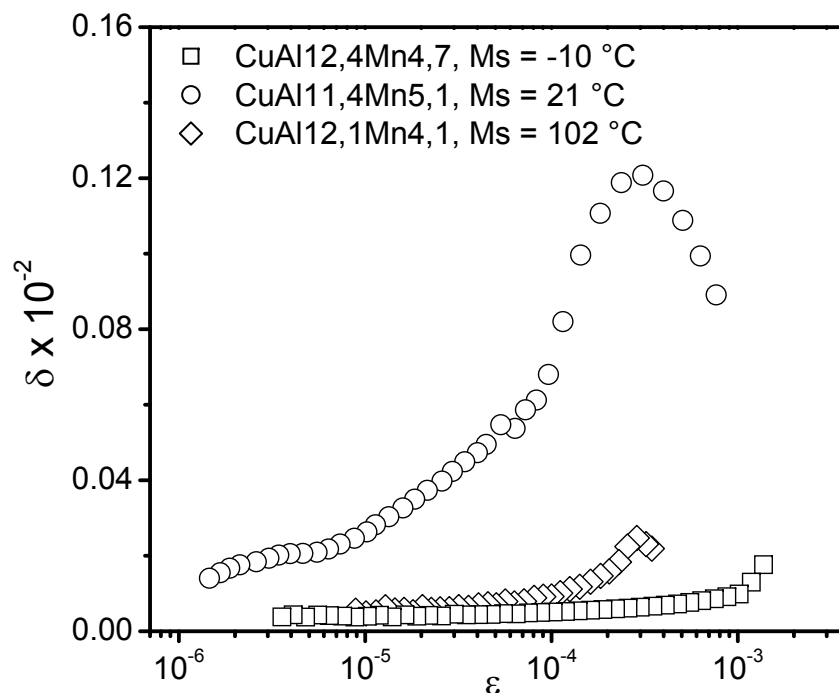
Die gesamte Dämpfung im Bereich der Phasenumwandlung wird aus der Summe der Dämpfungsanteile nach Gleichung 2.1 berechnet:

$$\delta_{Ges} = \delta_{Int} + \delta_{PT} + \delta_{Tr} \quad (2.1)$$

Zur Berechnung von  $\delta_{Int}$  wird das Dämpfungsvermögen der jeweiligen Phase mit ihrem Anteil am Gefüge in Volumenprozent multipliziert und die Dämpfungsanteile der Phasen addiert.  $\delta_{Tr}$  ist unter isothermen Bedingungen vernachlässigbar und Gleichung 2.1 vereinfacht sich zu [Mie2006]:

$$\delta_{Ges} = \delta_{Int} + \delta_{PT} \quad (2.2)$$

Der Term  $\delta_{PT}$  wird durch die Bildung von spannungsinduziertem Martensit bzw. eine durch eine Wechselbelastung ausgelöste oszillierende Phasenumwandlung zwischen Austenit und Martensit und die damit verbundene oszillierende Bewegung der Phasengrenzflächen zwischen Austenit und Martensit sowie die oszillierende Umwandlung einer Martensitvariante in die andere verursacht.



**Abbildung 2.10:** Vergleich der Dämpfung von Proben mit unterschiedlichen Gefügen bei Raumtemperatur

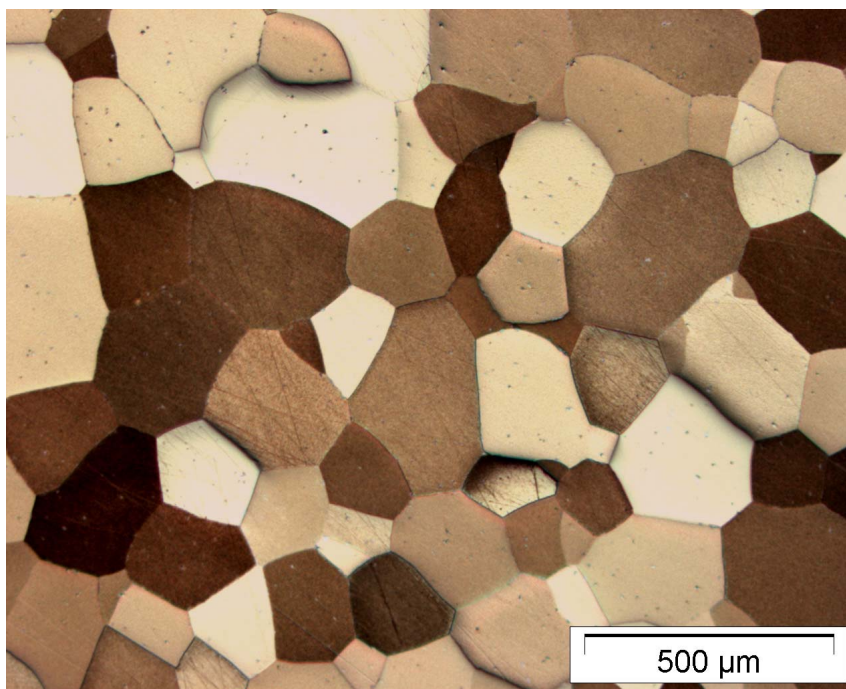
CuAl12,4Mn4,7,  $M_s = -10\text{ °C}$ ,  $A_s = 2\text{ °C}$ : Austenit

CuAl11,4Mn5,1,  $M_s = 21\text{ °C}$ ,  $A_s = 21\text{ °C}$ : Mehrphasengefüge

CuAl12,1Mn4,1,  $M_s = 102\text{ °C}$ ,  $A_s = 74\text{ °C}$ : Martensit

Makroskopisch gesehen führt das Auftreten der genannten Effekte im Temperaturbereich der spannungsinduzierten Martensitbildung durch die damit verbundene hohe innere Reibung zu einem raschen Abklingen freier mechanischer Schwingungen. Durch die Spannungsabhängigkeit der Bewegung der Phasen- bzw. Zwillingsgrenzflächen entsteht ein Maximum der Dämpfung in Abhängigkeit von der experimentell vorgegebenen Dehnungsamplitude, vgl. Abbildung 2.10. Dieses Maximum kann, wie im Folgenden gezeigt wird, an Cu-Al-Mn-Legierungen sehr ausgeprägt sein.

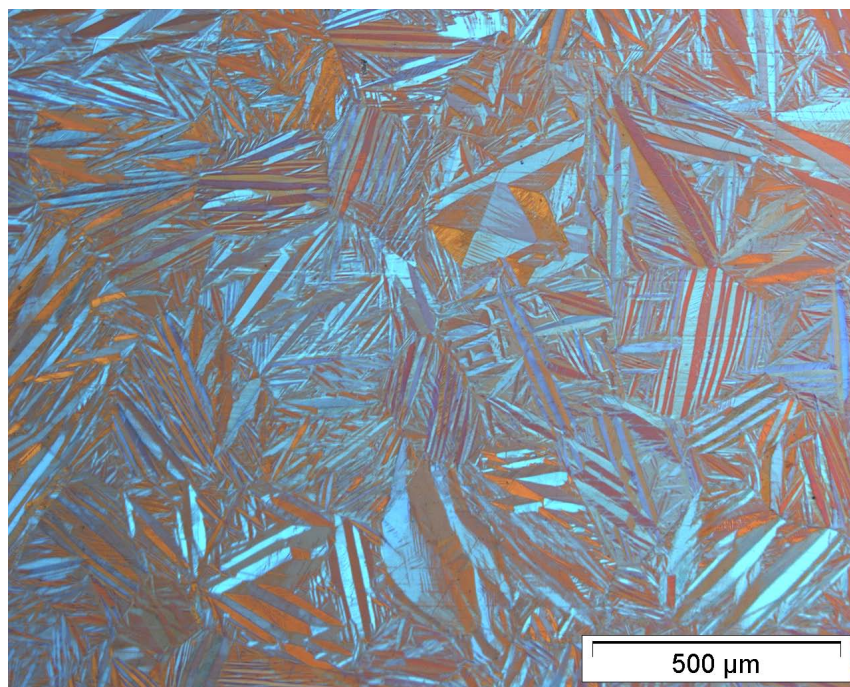
Abbildung 2.10 zeigt basierend auf eigenen Untersuchungen einen Vergleich der Dämpfungen der einzelnen Gefügevarianten der Cu-Al-Mn-Legierungen. Aufgetragen ist das logarithmische Dekrement frei abklingender Biegeschwingungen als Funktion der maximalen Dehnungsamplitude. Die Dämpfung der Proben wurde bei Raumtemperatur an Proben im Gusszustand gemessen (Abschnitt 3.4), ihre Martensit- und Austenit-Starttemperaturen wurden mit Hilfe der DSC bestimmt (Abschnitt 3.3.5).



**Abbildung 2.11:** Austenit  
82,9 Gew. - % Cu, 12,4 Gew. - % Al, 4,7 Gew. - % Mn,  
 $M_s = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Probe CuAl12,4Mn4,7 ist vollustenitisch und besteht aus einphasigen Körnern, Abbildung 2.11. Die hier dargestellte Probe weist fast über den gesamten

untersuchten Dehnungsamplitudenbereich nur eine sehr geringe Dämpfung auf, die hauptsächlich durch die Oszillation von Versetzungen verursacht wird [Klo1995-1]. Der Anstieg der Dämpfung im Bereich hoher Dehnungsamplituden ist auf die lastabhängige Erhöhung von  $M_d$  auf Temperaturen oberhalb Raumtemperatur zurückzuführen, so dass sich bei diesen Dehnungsamplituden spannungsinduzierter Martensit bildet. Entsprechende Legierungen sind durch die größtenteils nur geringe Dämpfung nicht für Dämpfungsanwendungen geeignet.



**Abbildung 2.12:** Martensit

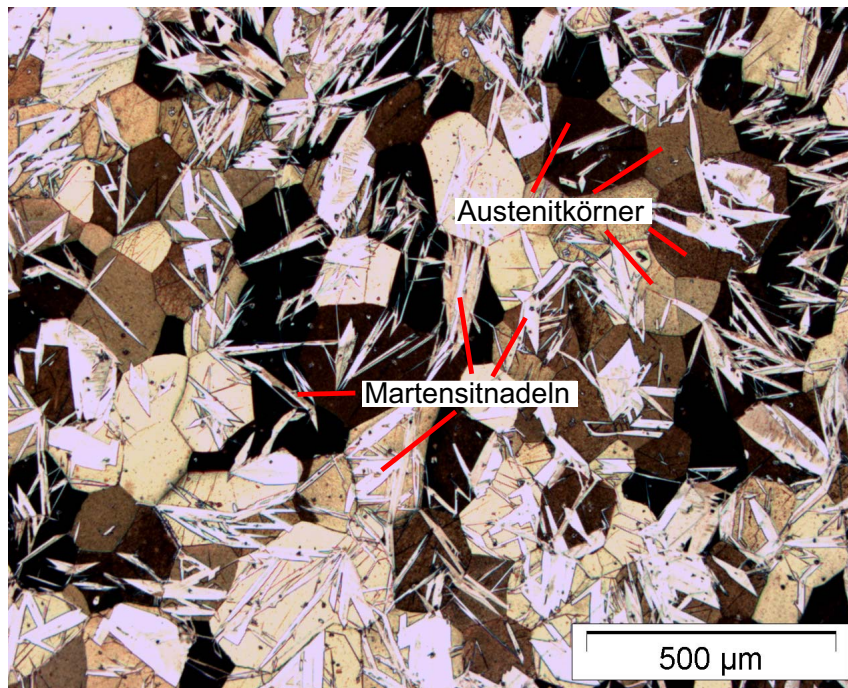
83,8 Gew. - % Cu, 12,1 Gew. - % Al, 4,1 Gew. - % Mn,  
 $M_s = -104\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Probe CuAl12,1Mn4,1 weist bei Raumtemperatur ein vollmartensitisches Gefüge auf. In diesem Gefüge liegen zahlreiche große Martensitnadeln vor, die zum Teil auch über die Korngrenzen hinweg reichen, so dass einzelne Körner nicht mehr auszumachen sind, Abbildung 2.12. Die Dämpfung dieser Probe wird im Bereich kleiner Schwingungsamplituden analog zur Dämpfung im Austenit hauptsächlich durch die Bewegung von Versetzungen verursacht und ist daher nur gering. Der Anstieg der Dämpfung oberhalb einer Dehnungsamplitude von  $\epsilon \approx 2 \cdot 10^{-4}$  wird durch eine beginnende oszillierende Bewegung der Zwillingsgrenzflächen und, bei dieser Zusammensetzung und Elektronenkonzentration, evtl. auch durch eine spannungsinduzierte Martensit - Martensit - Umwandlung zwischen den beiden Marten-



sitvarianten verursacht. Mit  $\delta = 0,023$  erreicht die Dämpfung bei  $\epsilon = 3,2 \cdot 10^{-4}$  ein Maximum.

Gut ausgeprägte Austenitkörner, die bereits zahlreiche Martensitnadeln beinhalten, zeigt die Probe CuAl11,4Mn5,1, Abbildung 2.13. Diese Probe steht mit  $M_s = 21^\circ\text{C}$  bei Raumtemperatur im spannungslosen Zustand am Beginn der Phasenumwandlung und erreicht bereits bei niedrigen Amplituden im Bereich von  $\epsilon = 10^{-5}$  mit  $\delta \approx 0,025$  eine Dämpfung, die auf der Höhe der maximalen Dämpfung der martensitischen Probe liegt. Diese hohe Dämpfung bereits bei geringen Dehnungsamplituden ist auf die unbehinderte Oszillation der bereits vorhandenen Phasengrenzflächen zurückzuführen.



**Abbildung 2.13:** Mehrphasengefüge

83,5 Gew. - % Cu, 11,4 Gew. - % Al, 5,1 Gew. - % Mn,  $M_s = 21^\circ\text{C}$

Mit steigenden Dehnungsamplituden nimmt die Dämpfung weiter zu. Oberhalb der kritischen Dehnungsamplitude, die an dieser Probe  $\epsilon_c \approx 9 \cdot 10^{-3}$  beträgt, steigt die Dämpfung unter der hier gegebenen Wechselbelastung durch die bereits beschriebene Bildung und Auflösung von spannungsinduziertem Martensit stark an. Dies ist auf die Verschiebung von  $M_d$  zu höheren Temperaturen durch die Belastung zurückzuführen. Die dadurch verursachte hohe innere Reibung führt zu einer starken Dissipation der Schwingungsenergie. Bei einer Amplitude von etwa  $\epsilon \approx 3 \cdot 10^{-4}$  tritt

auf Grund der Sättigung der Phasengrenzenbewegung ein Maximum der Dämpfung auf.

In Cu-Al-Mn-Legierungen wird demnach eine besonders hohe Dämpfung erreicht, wenn  $M_s$  in etwa der Anwendungstemperatur entspricht. Dies deckt sich mit Angaben in [Mue1991], nach denen ein Maximum der Dämpfung im Bereich der größten Beweglichkeit der Phasengrenzflächen bei Temperaturen kurz unter  $M_s$  erreicht wird. Dieser Effekt kann zum Erreichen eines hohen Dämpfungsvermögens unter isothermen Bedingungen ausgenutzt werden [San2003] und dient daher als Grundlage für die in dieser Arbeit erfolgte Entwicklung eines neuen Herstellungsverfahrens für entsprechende Legierungen.

Bei diesen Vorgängen spielt die thermische Vorgeschichte der Probe eine entscheidende Rolle. Zur Ausnutzung der hohen Dämpfung muss die Probe durch Abkühlung von höheren Temperaturen an  $M_s$  herangeführt werden, um sicher ein austenitisches Gefüge mit ersten Martensitnadeln zu erreichen. Erreicht die Probe ihre Betriebstemperatur erst durch Erwärmung, sollte die Anwendungstemperatur in das Temperaturintervall zwischen  $A_s$  und  $A_f$  eingeschlossen und auf diese Weise ein teilmartensitisches Gefüge erzeugt werden, um eine ähnlich hohe Dämpfung zu erreichen.

## 2.3 Einflüsse auf die Umwandlungstemperaturen

### 2.3.1 Einfluss von Aluminium und Mangan

Die Erhöhung des Aluminiumgehalts führt bei konstantem Mangangehalt zu einer Verringerung der Umwandlungstemperaturen. Zum genauen Einfluss des Aluminiums sind der verfügbaren Literatur die folgenden Angaben zu entnehmen:

- H. Zak et al. geben für die Erhöhung des Aluminiumgehalts um 1 Gew.-% in Legierungen mit bis zu 12 Gew.-% Mangan eine Verringerung von  $M_s$  um 30 °C an [Zak1996].
- C. López del Castillo et al. und M. L. Blázquez et al. berichten für Legierungen mit 10,5 Gew.-% Aluminium und 7 Gew.-% Mangan von einem Absinken von  $M_s$  um ca. 127 °C bei Erhöhung des Aluminiumgehalts um 1 Gew.-% [Bla1989, Lop1987].

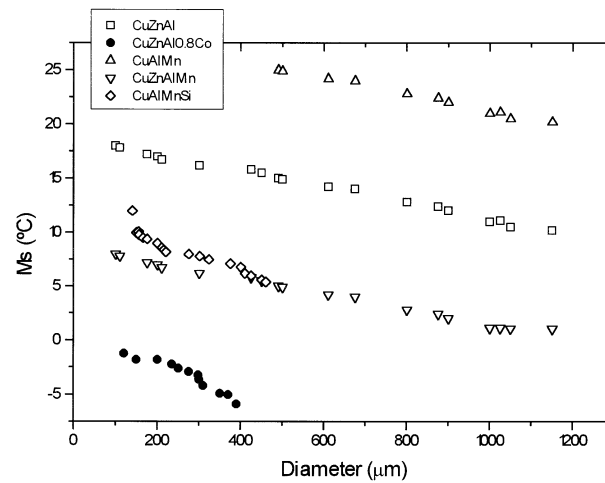
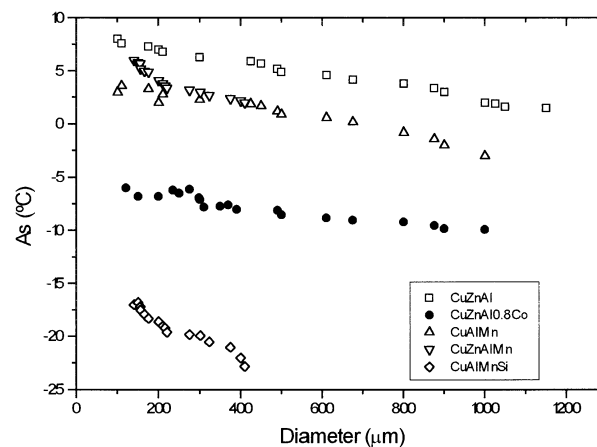
Analog zum Aluminium führt auch die Erhöhung des Mangangehalts bei konstantem Aluminiumgehalt zu einer Verringerung der charakteristischen Temperaturen der Phasenumwandlung. Dazu sind die folgenden Angaben relevant:

- Nach K. Matsushita et al. senkt die Erhöhung des Mangangehalts  $M_s$  bei 1-6 Gew.-% Mangan je Gewichtsprozent Mangan um 30 °C [Mat1985].
- C. López del Castillo et al. und M. L. Blázquez et al. geben in Legierungen mit 10,5 Gew.-% Aluminium und 5-7 Gew.-% Mangan eine Verringerung von  $M_s$  um 44 °C je Gewichtsprozent Mangan an [Bla1989, Lop1987].
- H. Zak et al. fanden in entsprechenden Untersuchungen an Legierungen mit bis zu 12 Gew.-% Mangan eine Absenkung von  $M_s$  um 80 °C je Gewichtsprozent Mangan [Zak1996].

Aus diesen Zusammenstellungen der Literaturangaben wird deutlich, dass es auch bei ähnlichen Legierungszusammensetzungen praktisch keine Übereinstimmungen zwischen den Ergebnissen unterschiedlicher Forschergruppen gibt. Für die Einstellung der Umwandlungstemperaturen ist die genaue Kenntnis der Verläufe von  $M_s$  und  $A_s$  in Abhängigkeit vom Aluminium- und Mangangehalt notwendig. An dieser Stelle sind daher eingehende Untersuchungen erforderlich.

### 2.3.2 Einfluss der Korngröße und der Abkühlungsgeschwindigkeit

Die Korngröße einer Gusslegierung ergibt sich in erster Linie aus dem Keimhaushalt der Schmelze und der Abkühlungsgeschwindigkeit während der Erstarrung. Zusätzlich kann durch langsame Abkühlung nach der Erstarrung oder durch eine Wärmebehandlung eine Kornvergrößerung auftreten. Literaturangaben zufolge hat die Korngröße einen Einfluss auf  $M_s$  und  $A_s$ , Uneinigkeit besteht jedoch hinsichtlich der Richtung, in die  $M_s$  und  $A_s$  durch Veränderung der Korngröße verschoben werden.

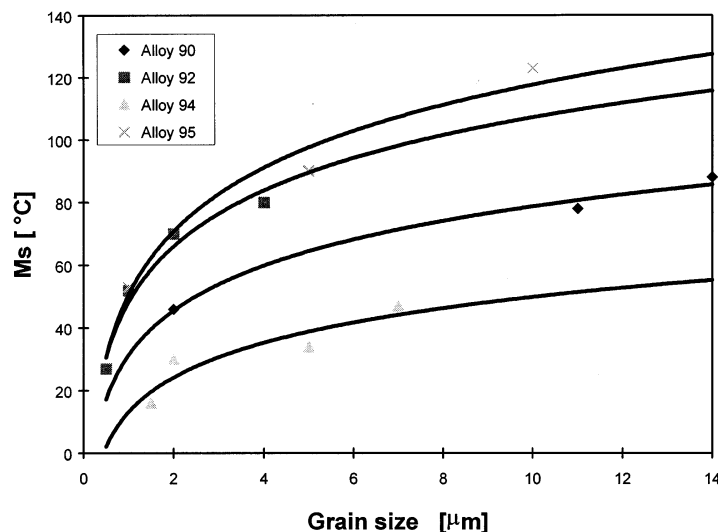
(a)  $M_s$  gegen  $d$ (b)  $A_s$  gegen  $d$ 

**Abbildung 2.14:** Abhängigkeit von  $M_s$  und  $A_s$  vom mittleren Korndurchmesser  $d$  [Gil1998]

In Untersuchungen von F. J. Gil et. al. wurden in verschiedenen Kupfer-basierten Formgedächtnislegierungen, darunter in CuAl10,8Mn6,5, durch unterschiedlich lange Glühzeiten bei 700 °C - 900 °C mit nachfolgender Abschreckung in Wasser unterschiedliche mittlere Korndurchmesser eingestellt. Dabei wurde für mittlere Korndurchmesser oberhalb 100  $\mu\text{m}$  eine annähernd lineare Verringerung der charakteristischen Temperaturen mit steigender Korngröße festgestellt, Abbildung 2.14 [Gil1998].

C. López del Castillo et. al. stellten an einer Kupferlegierung mit 10,7 Gew.-% Aluminium und 7,5 Gew.-% Mangan durch unterschiedlich lange Glühzeiten bei 800 °C mittlere Korndurchmesser zwischen 120  $\mu\text{m}$  und 500  $\mu\text{m}$  ein. Dabei konnte von den Autoren kein messbarer Einfluss der Korngröße auf die Umwandlungstemperaturen nachgewiesen werden [Lop1987].

J. Dutkiewicz et. al. untersuchten durch ein Schmelz-Spinn-Verfahren mit sehr hoher Abkühlgeschwindigkeit hergestellte Bänder mit einer Dicke von 20 - 60  $\mu\text{m}$ , einer Breite von 2 - 6 mm und mittleren Korndurchmessern unterhalb 20  $\mu\text{m}$  aus Cu-Al-Ni-Mn-(Ti)-Legierungen mit 11,8 - 13,5 Gew.-% Al, 3,2 - 4 Gew.-% Ni, 2 - 3 Gew.-% Mn und 0 - 1 Gew.-% Titan. Mit abnehmender Korngröße wurde an diesen Bändern eine Verringerung von  $M_s$  beobachtet, Abbildung 2.15. Nach Angaben der Autoren können neben der Korngröße auch andere Einflussfaktoren der Auslöser für diese Effekte sein [Dut1999].



**Abbildung 2.15:** Abhängigkeit der Martensit-Starttemperatur vom mittleren Korndurchmesser  $d$  [Dut1999]

Neben den unmittelbaren Einflüssen auf die Korngröße beeinflusst die Geschwindigkeit der Abkühlung nach der Erstarrung bzw. nach der Wärmebehandlung auch direkt die Umwandlungstemperaturen. Diese Wechselwirkung ist vermutlich auf die zufällige Verteilung von Leerstellen und zwangsgelösten Mischkristallatomen im Material bei schneller Abkühlung zurückzuführen [Kop2007].

Nach Untersuchungen von E. Obradó et al. sinken die Umwandlungstemperaturen von Cu-Al-Mn-Legierungen mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit [Obr1999]. K. Otsuka und X. Ren berichten von entsprechenden Wechselwirkungen an Ni-Ti-Legierungen [Ots2002]. Die Einflüsse der Korngröße sowie der Abkühlungsgeschwindigkeit müssen auf Grund der spärlichen und teilweise widersprüchlichen Literaturangaben durch eigene Untersuchungen überprüft werden, um eine korrekte Einstellung der Umwandlungstemperaturen zu ermöglichen.

## 2.4 Kornfeinung

Die Kornfeinung dient zur Verkleinerung der Primärkörner und somit zur Verfeinerung des Gefüges. Zur Kornfeinung werden geeignete Fremdkeime in die Schmelze gegeben, um durch heterogene Keimbildung ein feines und gleichmäßiges Gefüge zu erzielen. Ein entsprechendes Vorgehen ist zum Beispiel bei Legierungen notwendig, die zu exogener Erstarrung und somit zur Ausbildung ausgeprägt dendritischer Strukturen neigen, um durch Verschiebung des Erstarrungstyps zu feinglobulitischer Erstarrung eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erreichen. Auch an dickwandigen Gussstücken ist das Erzielen einer gleichmäßigen Korngröße über den Querschnitt von Bedeutung.

Die Wirksamkeit der Kornfeinung ist bei Kupferlegierungen nach [Man1988] in starkem Maße vom Werkstoff und den Begleitelementen abhängig. Da so gut wie keine Literaturangaben zur Kornfeinung von Aluminiumbronzen im Allgemeinen und Cu-Al-Mn-Legierungen im Speziellen verfügbar sind, wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die Auswirkungen verschiedener Zusätze hinsichtlich der Korngröße an unterschiedlichen Kupferlegierungen gegeben. Um mit den Cu-Al-Mn-Legierungen auch große Gussstücke realisieren zu können, wurden mit den im Folgenden aufgeführten Elementen und Elementkombinationen eigene Untersuchungen zur Kornfeinung durchgeführt.

## Kornfeinung mit Bor

Für die Kornfeinung unterschiedlicher Kupferlegierungen mit Bor wird die Anwesenheit von Eisen benötigt. Dies geht aus den im Folgenden zusammengetragenen Literaturangaben eindeutig hervor:

- Durch eine kombinierte Zugabe von Fe und B wurde der mittlere Korndurchmesser in Cu - Sn - Legierungen mit bis zu 12 Gew. - % Zinn von 1 mm auf unter 200  $\mu\text{m}$  reduziert. Für den Erfolg dieser Kornfeinung ist ein Eisengehalt „in der Größenordnung der üblichen Verunreinigungen“ ausreichend [Man1988].
- Das resultierende Gefüge der Legierung CuZn39Pb2 (Angaben in Gew. - %) veränderte sich durch Zusätze von 0,02 - 0,04 Gew. - % Bor bei Anwesenheit von 0,22 Gew. - % Eisen von einer dendritischen Struktur in ein feinglobulitisches Gefüge. Ein gleichartiger Effekt wurde an der Legierung CuZn30Al3 durch Zusatz von 0,02 Gew. - % Bor und 0,06 Gew. - % Eisen beobachtet [Rom1999].
- In Sanitärmessing (CuZn39Pb1AlB nach EN 1982) konnte der mittlere Korndurchmesser durch die Zugabe von 0,05 Gew. - % Eisen und wenigen ppm Bor aus dem Millimeterbereich auf 50 - 100  $\mu\text{m}$  verringert werden. Diese Kornfeinung blieb auch nach langen Haltezeiten oder mehrmaligem Wiederaufschmelzen erhalten. Stellvertretend für die zahlreichen verfügbaren Literaturstellen seien hier [Sad2004, Vog2004] genannt.
- Durch Borzusatz wurde der mittlere Korndurchmesser an Cu - Zn - Al - Legierungen von 1 - 3 mm auf 50 - 100  $\mu\text{m}$  reduziert. Es erfolgt keine nähere Angabe der Zusammensetzung der Legierung, daher kann keine Aussage zum Eisengehalt der Legierung gemacht werden [vHu1985-2].

Bei der Kornfeinung mit Bor konnten bisher keine Kristallisationszentren beobachtet werden, so dass der Mechanismus der Kornfeinung unklar ist. Es wird vermutet, dass die keimwirksamen Teilchen sehr klein sind. Die Suche nach Kristallisationszentren wird zudem dadurch erschwert, dass keine Hinweise auf die Keime, z. B. durch Dendritenwachstumsringe, gefunden werden konnten [Rei1998].

### Kornfeinung mit Zirkonium

Zur Kornfeinung mit Zirkonium finden sich folgende Angaben, die alle eine kombinierte Wirkungsweise von Zirkonium und Phosphor beschreiben:

- Der Erstarrungstyp der mit Phosphor desoxidierten Legierung CuZn30 verändert sich durch Zugabe von 0,1 Gew.-% Zirkonium von dendritisch nach feinglobulitisch [Rom1999].
- Durch kombinierte Zugabe von 0,04 Gew.-% Zr, 0,02 Gew.-% Phosphor und 0,02 Gew.-% Eisen wurde der Erstarrungstyp der Legierung CuZn16Si4 von dendritisch zu feinglobulitisch verschoben und dabei ein sehr feines Gefüge mit mittleren Korndurchmessern von  $40\text{ }\mu\text{m}$  erreicht [Rom1999].
- In Cu - Sn - Legierungen mit bis zu 12 Gew.-% Zinn wirkt Zirkonium bei Anwesenheit von Phosphor sowohl allein als auch in Verbindung mit Bor oder Eisen kornfeinend und reduziert den mittleren Korndurchmesser von 1 mm auf unter  $200\text{ }\mu\text{m}$  [Ban1990, Man1988, Rei1991].

In den Kristallisationszentren mit Zirkonium und Phosphor gefeinter Legierungen wurden die Elemente Zirkonium, Eisen, Phosphor und Sauerstoff nachgewiesen, eine genaue Verbindung dieser Elemente konnte bisher nicht benannt werden. Nach den Ergebnissen der Strukturuntersuchungen wird vermutet, dass die Kristallisationszentren schalenförmig aufgebaut sind und einen Konzentrationsgradienten der einzelnen Elemente aufweisen [Rei1998].



## Kornfeinung mit Titan oder Vanadium

Als weitere mögliche Kornfeinungsmittel werden in vereinzeltten Veröffentlichungen Titan und Vanadium genannt:

- Durch die kombinierte Zugabe von 0,3 Gew.-% Ti und 0,05 Gew.-% B zu Cu-Zn-Al-Legierungen mit 12,9-14,6 Gew.-% Zn und 9,1-8,1 Gew.-% Al wurde der mittlere Korndurchmesser aus dem Millimeterbereich auf etwa 100  $\mu\text{m}$  verringert [Mor1990].
- In Legierungen mit 11,4-11,9 Gew.-% Aluminium, 2,5-5 Gew.-% Nickel und 2,0-5,0 Gew.-% Mangan wurde durch die Zugabe von 0,4 Gew.-% Titan eine Verringerung des mittleren Korndurchmessers von 200  $\mu\text{m}$  auf 100  $\mu\text{m}$  erzielt [Dut1999].
- Cu-Sn-Legierungen lassen sich durch Zusatz von Titan feinen, die Wirkung des Titans wird durch Bor verstärkt [Man1988].
- Zusätzlich lassen sich Cu-Sn-Legierungen durch Zusatz von Vanadium feinen [Man1988].
- Die Anwesenheit von Vanadium in Kupferlegierungen mit 16 at.-% Aluminium und 10 at.-% Mangan bzw. mit 18-35 Gew.-% Zink und 7,2-2,6 Gew.-% Aluminium verringert den mittleren Korndurchmesser nach Warmwalzen und Rekristallisation [Sut2001, Ena1982].



# Kapitel 3

## Experimentelle Untersuchungen

### 3.1 Überblick

Im Rahmen dieser Arbeit wird, wie in Kapitel 1 beschrieben, eine Methode zur gezielten Einstellung der Martensit-Starttemperatur auf die Anwendungstemperatur eines herzustellenden Gussstücks vorgestellt. Zu diesem Zweck sind umfangreiche Untersuchungen notwendig, deren Durchführung in diesem Kapitel beschrieben wird.

Die Herstellung von Guss- und Drahtproben erfolgt aus dem schmelzflüssigen Zustand. Durch Herstellung von Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung werden die Abhängigkeiten von  $M_s$  und  $A_s$  von der Legierungszusammensetzung bestimmt, wobei das Hauptaugenmerk auf der Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt liegt. Zur Bestimmung weiterer Abhängigkeiten werden die Einflüsse unterschiedlicher Abkühlungsgeschwindigkeiten nach der Probenherstellung und der Korngröße untersucht. Zusätzlich wird der Einfluss unterschiedlicher Zusätze zur Kornfeinung auf das Gefüge bestimmt.

Hinsichtlich der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen der Proben wird zunächst ein Überblick über die verwendeten Messverfahren gegeben. Dabei wird besonderer Wert auf eine schnelle und gut reproduzierbare Messung der Umwandlungstemperaturen gelegt, da diese Messung parallel zur Herstellung der Schmelzen erfolgen soll. In diesem Rahmen wird eine neu entwickelte Apparatur zur Temperaturzyklisierung der Proben während der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen vorgestellt.

Zum Abschluss der Arbeit werden die Ergebnisse zur Herstellung von Proben mit gezielt eingestellter, hoher Dämpfung bei Raumtemperatur angewendet. Zur Beurteilung der Dämpfung wird die kommerzielle hochdämpfende Legierung Sonoston als Referenzmaterial herangezogen. Die Messung der Dämpfung in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude erfolgt im Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik auf einer bereits mehrjährig erprobten Anlage.

## 3.2 Probenherstellung

### 3.2.1 Herstellung der Schmelzen

Die in Tabelle 3.1 angegebenen und kurz charakterisierten Materialien wurden als Einsatzmaterialien zur Herstellung der Schmelzen verwendet.

**Tabelle 3.1:** Form und Zusammensetzung der Einsatzmaterialien

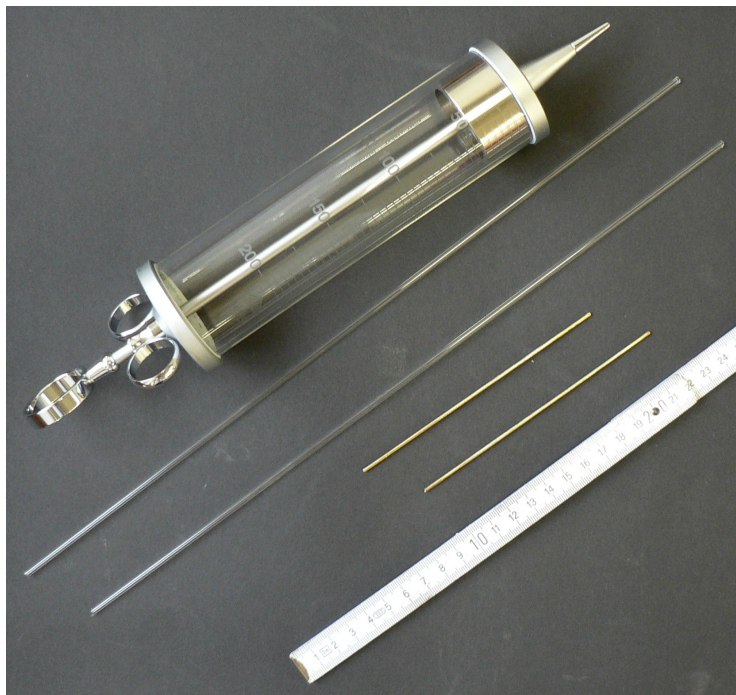
Bezeichnung	Reinheit	Form
Elektrolytkupfer	>99,99 Gew. - %	Clippings
Aluminium	>99,7 Gew. - %	Draht, Ø12 mm
Mangan	>99,85 Gew. - %	Flakes

Als Schmelzaggregat wurde der am Institut für Metallurgie vorhandene Mittelfrequenz-Induktionshubtiegelofen (3 kHz) mit einer Anschlussleistung von 125 kW (Inductotherm) verwendet. Standardmäßig wurden Schmelzemengen von 4 kg in Ton-Graphit-Tiegeln (Noltina, Größe A10) hergestellt. Die Herstellung von Schmelzemengen von 25 kg für Vergleichsuntersuchungen erfolgte in Ton-Graphit-Tiegel der Größe A35 (Noltina).

Zur Herstellung der Schmelzen wurde das Kupfer im Schmelztiegel vorgelegt und zum Erschmelzen unter reduzierender Atmosphäre mit ca. 15 g (4 kg) bzw. ca. 50 g (25 kg) Holzkohle abgedeckt. Bei ca. 1250 °C wurde das Mangan in die Schmelze eingerührt und direkt anschließend das Aluminium zugegeben, um durch die exotherme Reaktion zwischen Kupfer und Aluminium das Aufschmelzen des Mangans zu unterstützen. Nach der vollständigen Zugabe aller Legierungselemente wurde die Holzkohle entfernt und die Schmelze abgeschlackt. Zur Durchführung der in den Abschnitten 3.2.2, 3.2.3 und 3.2.6 beschriebenen Untersuchungen wurden die Schmelzen anschließend bei 1250 °C gehalten.

### 3.2.2 Herstellung der Drahtproben

Die Herstellung der Drahtproben erfolgte durch Unterdruckgießen aus der Schmelze. Als Form für die Drahtproben wurden Quarzrohre mit einem Innendurchmesser von 2 mm und einem Außendurchmesser von 3 mm verwendet, die zur Erzeugung des notwendigen Unterdrucks über einen Adapter mit einer Spritze mit einem Rauminhalt von 200 ml verbunden wurden. Zur Herstellung der Proben wurde das Quarzrohr zunächst durch mehrmaliges Spülen mit Luft oberhalb der Schmelzeoberfläche vorgewärmt und getrocknet, um Gussfehler durch Feuchtigkeit im Quarzrohr auszuschließen. Nach dem Ansaugen der Schmelze wurden die noch rotglühenden Proben in Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. An diesen Drahtproben erfolgte die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen (Abschnitt 3.3) und der chemischen Zusammensetzung durch Messung mit der ICP (induktiv gekoppeltes Plasma). Abbildung 3.1 zeigt Spritze, Quarzrohre und Drahtproben.



**Abbildung 3.1:** Spritze, Quarzrohre und Drahtproben

### 3.2.3 Einstellung unterschiedlicher Umwandlungstemperaturen

Die Erhöhung des Anteils an Aluminium bzw. Mangan auf Kosten des Kupferanteils führt nach den in Abschnitt 2.3.1 dargestellten Literaturangaben zu einem Absinken der Umwandlungstemperaturen. Demzufolge verursacht die Zugabe von Kupfer durch die Verdünnung der Gehalte an Aluminium und Mangan eine Steigerung der charakteristischen Temperaturen der martensitischen Phasenumwandlung. Aluminium brennt, zumindest bei den in dieser Arbeit verwendeten kleinen Schmelzemengen, durch seine hohe Sauerstoffaffinität aus der Schmelze ab, die Folge ist eine Steigerung der Umwandlungstemperaturen. Die genaue Kenntnis der einzelnen Faktoren ist notwendig, um  $M_s$  gezielt einstellen zu können.

Zur Bestimmung der Einflüsse der chemischen Zusammensetzung auf  $M_s$  und  $A_s$  wurden zahlreiche Untersuchungen an Schmelzen mit 3 Gew.-%, 5 Gew.-% und 7 Gew.-% Mangan durchgeführt. Dabei wurde der Gehalt jeweils eines Legierungselements schrittweise alle fünf Minuten erhöht, um einen möglichst breiten Bereich der Zusammensetzung abzudecken. Nach jeder Zugabe wurden 3 Drahtproben zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen und der chemischen Zusammensetzung aus der Schmelze entnommen. Zusätzlich wurden mit dem gleichen Zeitschema ohne Zugabe weiterer Elemente Untersuchungen zur Beurteilung des Einflusses des Abbrands durchgeführt. Nach der letzten Probenahme wurden die Schmelzen verworfen. Tabelle 3.2 zeigt das zugehörige Versuchsprogramm, das für Schmelzen mit allen drei Mangangehalten angewendet wurde.

**Tabelle 3.2:** Schema der Versuchsdurchführung bei der Herstellung von Proben mit verschiedenen Umwandlungstemperaturen

Zeit	Abbrand	Aluminiumzugabe	Manganzugabe
Start	Probenahme	Probenahme, +4g Al	Probenahme, +8g Mn
5 min	Probenahme	Probenahme, +4g Al	Probenahme, +8g Mn
10 min	Probenahme	Probenahme, +4g Al	Probenahme, +8g Mn
15 min	Probenahme	Probenahme, +4g Al	Probenahme, +8g Mn
20 min	Probenahme	Probenahme, +4g Al	Probenahme, +8g Mn
25 min	Probenahme	Probenahme, +4g Al	Probenahme, +8g Mn
30 min	Probenahme	Probenahme	Probenahme

Die Versuche zum Einfluss des Abbrands wurden mit auf ersten Erfahrungen basierenden Gattierungen durchgeführt, die eine Martensit-Starttemperatur von ca. 0 °C liefern, Tabelle 3.3.

**Tabelle 3.3:** Gattierungen zur Schmelzeherstellung für die Untersuchung des Abbrands

Zielgehalt	Kupfer [Gew. - %]	Aluminium [Gew. - %]	Mangan [Gew. - %]
3 Gew. - % Mangan	83,6	13,2	3,2
5 Gew. - % Mangan	82,6	12,2	5,2
7 Gew. - % Mangan	81,6	11,2	7,2

In den Versuchen zum Einfluss der Aluminium- bzw. Manganzugabe wurde der Aluminiumanteil in der Gattierung im Vergleich zu den Angaben in Tabelle 3.3 um 0,4 Gew. - % verringert und der Kupferanteil entsprechend erhöht, Tabelle 3.4. Zur Erweiterung des untersuchten Zusammensetzungsbereichs an Proben mit 5 Gew. - % Mangan wurden zusätzlich Schmelzen mit noch einmal um 0,4 Gew. - % Aluminium verringertem bzw. höherem Aluminiumanteil hergestellt.

**Tabelle 3.4:** Gattierungen zur Schmelzeherstellung für die Untersuchung der Aluminium- und Manganzugabe

Zielgehalt	Kupfer [Gew. - %]	Aluminium [Gew. - %]	Mangan [Gew. - %]
3 Gew. - % Mangan	84,0	12,8	3,2
5 Gew. - % Mangan	83,0	11,8	5,2
7 Gew. - % Mangan	82,0	10,8	7,2

Die Schmelzen wurden mit den in den Tabellen 3.3 und 3.4 angegebenen Gattierungen gemäß der Beschreibung in Abschnitt 3.2.1 hergestellt. Die Herstellung der Drahtproben erfolgte gemäß der Beschreibung in Abschnitt 3.2.2.  $M_s$  und  $A_s$  wurden an den Drahtproben durch Messung der Schallemission bestimmt, Abschnitt 3.3.4.

### 3.2.4 Einstellung unterschiedlicher Korngrößen

Die Untersuchungen zum Einfluss der Korngröße wurden an Proben mit 3 Gew.-%, 5 Gew.-% und 7 Gew.-% Mangan durchgeführt. Die Herstellung der notwendigen Schmelzen erfolgte anhand der in Tabelle 3.3 angegebenen Gattierungen gemäß der Beschreibung in Abschnitt 3.2.1. Aus diesen Schmelzen wurden jeweils ca. 30 Drahtproben für die weiteren Untersuchungen hergestellt. Zum Vergleich mit Gussproben wurde die Schmelze mit 5 Gew.-% Mangan nach der Entnahme der Drahtproben durch mehrere Abgüsse in eine auf 300 °C vorgeheizte Stahkokille zu acht zylindrischen Gussproben mit 12 mm Durchmesser vergossen, die anderen Schmelzen wurden verworfen.

Zur Einstellung unterschiedlicher Korngrößen wurden Draht- und Gussproben mit den in Tabelle 3.5 angegebenen Glühzeiten in einer Argonatmosphäre geglüht und nachfolgend in Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Aus den Gussproben wurden nachfolgend Drähte mit einem Durchmesser von 2 mm gefertigt. An allen Proben wurden  $M_s$  und  $A_s$  durch Schallemissionsmessung bestimmt, Abschnitt 3.3.4.

**Tabelle 3.5:** Glühzeiten für die Draht- und Gussproben

Drahtproben, Ø 2 mm	Gussproben, Ø 12 mm
0 s (Gusszustand)	0 min (Gusszustand)
30 s	15 min
60 s	30 min
120 s	60 min
180 s	120 min
300 s	180 min
600 s	300 min
1200 s	—
1800 s	—
3600 s	—

Anschließend wurde der mittlere Korndurchmesser der untersuchten Drahtproben durch lichtmikroskopische Gefügeanalyse bestimmt. Für diese und alle folgenden Korngrößenuntersuchungen wurde das Linienschnittverfahren mit Hilfe der Bildanalysesoftware AnalySIS Five der Firma Olympus an polierten, mit salzsaurer alkoholischer  $FeCl_3$ -Lösung geätzten Proben angewendet. Das verwendete Ätzmittel greift selektiv die  $\beta$ -Phase von Kupferlegierungen an.



### 3.2.5 Einstellung unterschiedlicher Abkühlungsbedingungen

Die Variation der Abkühlungsbedingungen direkt nach der Entnahme der Drahtproben aus der Schmelze führt zu unterschiedlichen Verteilungen von Leerstellen und zwangsgelösten Mischkristallatomen. Die daraus folgende, unterschiedliche Verteilung und Anzahl von Gitterfehlern wirkt sich direkt auf  $M_s$  und  $A_s$  aus. Zur qualitativen Untersuchung des Einflusses der Abkühlungsgeschwindigkeit auf  $M_s$  und  $A_s$  wurden jeweils fünf Drahtproben aus entsprechend Tabelle 3.3 gattierten Schmelzen mit 5 Gew. - % Mangan direkt nach der Entnahme aus der Schmelze gemeinsam mit dem Quarzrohr

- in Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt (Abkühlungsgeschwindigkeit  $>100\text{ K/s}$ ),
- an Luft abgekühlt (Abkühlungsgeschwindigkeit ca.  $10\text{ K/s}$ ) bzw.
- in Sand abgekühlt (Abkühlungsgeschwindigkeit ca.  $5\text{ K/s}$ ),

um unterschiedliche Abkühlungsbedingungen zu schaffen. Die Bestimmung von  $M_s$  und  $A_s$  erfolgte durch Schallemissionsanalyse sowohl im Gusszustand als auch nach einer Homogenisierungsglühung von 90 Sekunden bei  $850^\circ\text{C}$  in einer Argonatmosphäre mit nachfolgender Abschreckung in Wasser.

### 3.2.6 Kornfeinungsuntersuchungen

Für die Kornfeinungsuntersuchungen wurden zur Vereinfachung der Gefügeanalyse Schmelzen mit einer Grundgattierung von 82,3 Gew. - % Kupfer, 12,5 Gew. - % Aluminium und 5,2 Gew. - % Mangan verwendet, die bei Raumtemperatur austenitische Proben liefert. Die Zugabe der Kornfeinungsmittel erfolgte auf Kosten des Kupferanteils, der durch einige Vorlegierungen mit eingebrachte Anteil von Aluminium bzw. Kupfer wurde durch entsprechende Reduktion des Aluminium- bzw. Kupferanteils berücksichtigt. Neben den bereits in Tabelle 3.1 genannten Einsatzmaterialien kamen für diese Untersuchungen zusätzlich die in Tabelle 3.6 aufgeführten Materialien zum Einsatz.

Die Kornfeinung von Cu - Al - Mn - Legierungen verspricht nach den Literaturangaben in Abschnitt 2.3.2 bei Verwendung von Eisen und Bor den größten Erfolg. Daher wurde der in Tabelle 3.7 dargestellte Versuchsplan zusammengestellt und

ausgeführt. In diesem Versuchsplan wird sowohl die alleinige Verwendung von Eisen bzw. Bor, als auch die Kombination verschiedener Gehalte beider Elemente berücksichtigt. An einer Schmelze mit Zusatz von 0,5 Gew. - % Eisen und 0,05 Gew. - % Bor aus Tabelle 3.7 wurde zusätzlich der Abklingeffekt der Kornfeinung untersucht, indem nach der Zugabe von Eisen und Bor insgesamt viermal mit einem Abstand von jeweils 10 Minuten Proben hergestellt wurden.

**Tabelle 3.6:** Form und Zusammensetzung der zusätzlichen Einsatzmaterialien für die Kornfeinungsuntersuchungen

Eisen	99,95 Gew. - %	Tiefziehblech
Bor	Kupfer mit 2 Gew. - % B	Granalien
Zirkonium	Aluminium mit 10 Gew. - % Zr	Masselvorlegierung
Phosphor	Kupfer mit 10 Gew. - % P	Granalien
Titan	Aluminium mit 6 Gew. - % Titan	Masselvorlegierung
Vanadium	>99,5 Gew. - %	Späne

**Tabelle 3.7:** Versuchsplan zur Untersuchung der Kornfeinungswirkung von Eisen und Bor

B ↓, Fe → [Gew. - %]	ohne	0,1	0,5	1,0
ohne	X	X	X	
0,01		X	X	
0,03		X	X	
0,05	X	X	X	X
0,10		X	X	

Da, den Ergebnissen vorgreifend, der gemeinsame Zusatz von Eisen und Bor eine gute und reproduzierbare Kornfeinung erbrachte, wurden Untersuchungen mit anderen Elementen und Elementkombinationen nur stichpunktartig durchgeführt, Tabelle 3.8. Die Versuche mit den Zusammensetzungen aus Tabelle 3.8 wurden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Kornfeinung jeweils mindestens dreimal durchgeführt.

Nach Zugabe der jeweiligen Legierungselemente und Homogenisierung der Schmelzen wurden durch Abguss in eine auf 300 °C vorgeheizte Stahkokille Probestäbe mit 15 mm Durchmesser hergestellt, aus denen Proben zur Gefügeanalyse gefertigt wurden.

**Tabelle 3.8:** Stichprobenartiger Versuchsplan zur Untersuchung der Kornfeinungswirkung weiterer Elemente und Elementkombinationen

laufende Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6
Zirkonium	0,1	0,1	0,1	—	—	—
Eisen	0,3	—	—	—	—	—
Bor	—	0,03	0,03	—	0,03	—
Phosphor	—	—	0,15	—	—	—
Titan	—	—	—	0,15	0,15	—
Vanadium	—	—	—	—	—	0,15

### 3.3 Messung der Umwandlungstemperaturen

Cu - Al - Mn - Formgedächtnislegierungen erreichen ihre maximale Dämpfung, wenn sie ein austenitisches Gefüge aufweisen, in dem die Möglichkeit zur Bildung von spannungsinduziertem Martensit besteht. Wie die in den nachfolgenden Kapiteln dargestellten Ergebnisse zeigen werden, ist für die genaue Einstellung von  $M_s$  in bestimmten Bereichen der Zusammensetzung zusätzlich die Kenntnis der Austenit - Starttemperatur notwendig. Die schnelle und reproduzierbare Messung der Martensit- und Austenit - Starttemperatur ist für die Einstellung von  $M_s$  von besonderer Bedeutung.

Zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen kamen die Messung des elektrischen Widerstands, die Messung der akustischen Emission sowie die Differential Scanning Calorimetry (DSC) zum Einsatz. Der Vergleich der Messmethoden erfolgte an Drahtproben mit 2 mm Durchmesser, die direkt nacheinander aus derselben Schmelze hergestellt wurden.

Die korrekte Bestimmung von  $M_s$  und  $A_s$  erfordert, dass die Proben zur vollständigen Gefügeumwandlung gemäß der Temperaturhysterese in Abbildung 2.5 auf Seite 11 vor der Messung von  $M_s$  auf Temperaturen oberhalb  $A_f$  aufgeheizt und vor der Messung von  $A_s$  auf Temperaturen unterhalb  $M_f$  abgekühlt werden. Daher werden die Proben während der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen einem Temperatur - Zeit - Zyklus unterworfen. In der DSC sind bereits Einrichtungen zur Temperierung der Proben vorhanden, für die Messung des elektrischen Widerstands und der akustischen Emission wurde eine Apparatur zur gezielten Beheizung und Kühlung der Proben für Temperaturen ober- und unterhalb der Raumtemperatur entwickelt. In den folgenden Abschnitten werden zunächst die Apparatur zur Tem-

perierung der Proben (Abschnitt 3.3.2) und anschließend die einzelnen verwendeten Messverfahren zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen vorgestellt. Vor der eigentlichen Messung kann anhand der Beschreibung in Abschnitt 3.3.1 eine qualitative Abschätzung der Umwandlungstemperaturen erfolgen.

#### 3.3.1 Qualitative Abschätzung der Umwandlungstemperaturen

Anhand einfachen Biegens der aus der Schmelze entnommenen Drahtproben lässt sich die aktuelle Martensit-Starttemperatur durch Beurteilung der Materialeigenschaften abschätzen. Dabei wird zwischen den nachfolgend aufgelisteten Drahteigenschaften unterschieden:

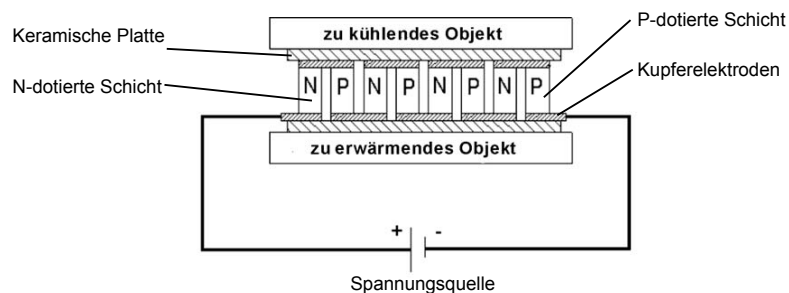
- $M_s$  und  $M_d < \text{Raumtemperatur}$ : Drahtprobe ist hart und spröde und bricht bei plastischer Verformung fast unmittelbar (Austenit, Abbildung 2.11 auf Seite 17).
- $M_s < \text{Raumtemperatur} < M_d$ : Drahtprobe ist superelastisch, d. h. sie kehrt nach plastischer Verformung und Entlastung umgehend in die Ursprungsform zurück (austenitisches Gefüge, in dem evtl. erste Martensitnadeln eingelagert sind, Abbildung 2.13 auf Seite 19).
- $M_s > \text{Raumtemperatur}$ ,  $M_f \geq \text{Raumtemperatur}$ : Drahtprobe hat Formgedächtniseffekt, d. h. die Probe bleibt nach plastischer Verformung bei gleich bleibender Temperatur in der neuen Form und kehrt bei Erwärmung über  $A_f$  in die Ursprungsform zurück (Martensit, Abbildung 2.12 auf Seite 18).

Diese Analyse gibt einen ersten wichtigen Hinweis auf das vorliegende Gefüge und die Umwandlungstemperaturen. Dadurch kann vor der eigentlichen Messung bereits eine grobe Voreinstellung der Umwandlungstemperaturen erfolgen, so dass die Einstellung von  $M_s$  nach der Messung nur noch eine geringfügige Korrektur der Zusammensetzung erfordert.

### 3.3.2 Probentemperierung während der Messung

Heizeinrichtungen zur Erwärmung der Proben sind in so gut wie jeder gewünschten Form und Größe verfügbar. Die gleichmäßige und konstante Kühlung der Proben mit konstanter Abkühlrate stellt jedoch in manchen Fällen vergleichsweise hohe apparative Ansprüche. Für die hier vorgesehene Bestimmung von  $M_s$  und  $A_s$  im Bereich der Raumtemperatur müssen Temperaturen zwischen etwa  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht werden können, um eine korrekte Messung beider Temperaturen zu gewährleisten. In diesem Temperaturfenster ist die kombinierte Beheizung und Kühlung der Proben mit einer exakten und reproduzierbaren Temperatur-Zeit-Führung durch die Anwendung von Peltier-Elementen möglich. Der Peltier-Effekt ist einer der drei bekannten thermoelektrischen Effekte, die in der Literatur ausführlich beschrieben sind [Her1997, Vgl1995] und daher hier nur kurz behandelt werden.

Moderne Peltier-Elemente sind Halbleiterbauteile, die aus mehreren seriell geschalteten p- und n-dotierten Halbleitern bestehen, die abwechselnd durch Kupferelektroden miteinander verbunden sind. Die Elektroden sind in Keramik eingebettet, die die Oberfläche nach außen hin elektrisch isoliert. Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Aufbau eines Peltier-Elements.



**Abbildung 3.2:** schematische Ansicht der Funktionsweise von Peltier-Elementen [Mus2005]

Beim Anlegen einer Gleichspannung fließt der Strom im skizzierten Fall von der zu erwärmenden zur zu kühlenden Seite jeweils durch n-dotierte Halbleiter und von der zu kühlenden zur zu erwärmenden Seite jeweils durch p-dotierte Halbleiter. Da der Wärmetransport in p-dotierten Halbleitern in und in n-dotierten Halbleitern entgegen der technischen Stromrichtung erfolgt, wirkt das Peltier-Element als Wärmepumpe und transportiert Wärme von der warmen zur kalten Seite. Als maximale Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Seite können ca. 70 K erreicht werden. Bei der gezielten Temperierung von Proben mit Hilfe von Peltier-Elementen

ist es notwendig, die den Proben abgewandte Seite der Elemente auf konstanter Temperatur zu halten.

In der selbst entwickelten Temperierapparatur wurden zur Gewährleistung einer guten Temperierung der Proben zwei parallel geschaltete, quadratische Peltier-Elemente mit einer Kantenlänge von 30 mm und einer Höhe von 3,9 mm (uwe electronic, Best.-Nr.: UEPT-41073-E) einander gegenüber angeordnet. Die Stromversorgung der Peltier-Elemente erfolgt über ein Labornetzgerät (Elektro Automatik, Labornetzgerät EA-PS 3016-20B), das über eine zugehörige Schnittstelle (Elektro Automatik, Schnittstelle EA-UTA 12) von einem Computer ferngesteuert wird.

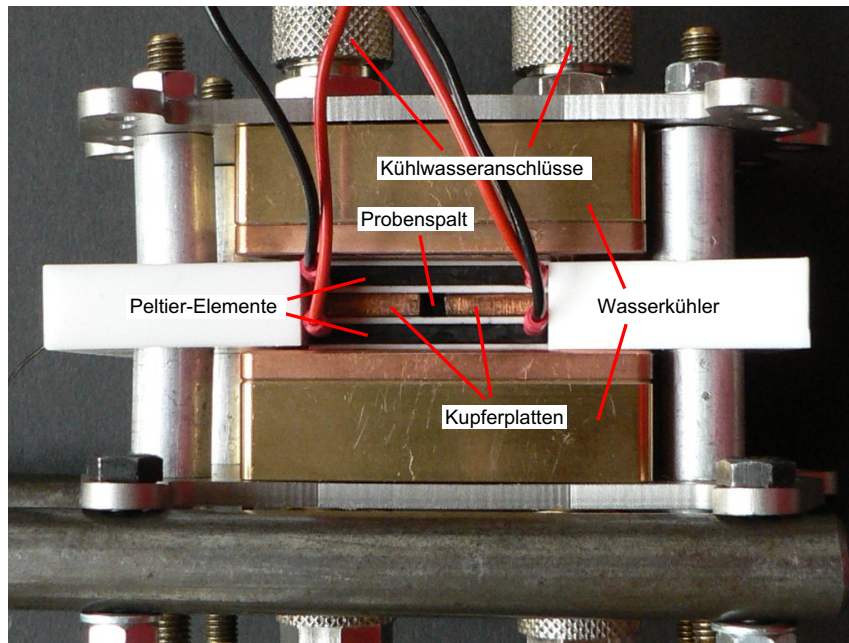
Zwischen den beiden Peltier-Elementen wurden zwei Kupferplatten mit den Maßen 30 mm · 13,5 mm · 3 mm mit einem Abstand von 3 mm eingesetzt. In den entstehenden Spalt mit den Maßen 3 mm · 3 mm · 30 mm werden die Drahtproben zur Messung eingesetzt und durch die gute Wärmeleitfähigkeit des Kupfers allseitig temperiert. Zur Messung der aktuellen Temperatur wurde ein Thermoelement durch eine Nut in einer der Kupferplatten von der Seite an den Spalt herangeführt.

Die nach außen zeigenden Seiten der Peltier-Elemente werden durch sehr kompakte Wasserkühler für Computer - CPUs (Masterfreezer-1 (M-I), Com-tra.de, Best.-Nr.: 06407, Kantenlänge 50 mm, Höhe ohne Anschlüsse 15 mm) auf gleichbleibender Temperatur gehalten. Die Kühler sind an das hausinterne Kühlwassersystem angeschlossen und sorgen auf diese Weise für eine gleich bleibende Temperierung der Außenseite der Peltier-Elemente mit definierten Parametern, eine Grundvoraussetzung für die Konstanz der Aufheiz- und Abkühlkurven.

Zwei L-förmige Teflonstücke dienen beim Aufbau der Apparatur zur Führung und im laufenden Betrieb zur thermischen Isolierung der Peltier-Elemente. Fixiert wird die gesamte Apparatur über die Halterahmen der Kühler (Com-tra.de, Best.-Nr.: 06409), die gegeneinander verschraubt wurden. Dabei ist die Verschraubung zur Vergrößerung der Stabilität durch die Teflonstücke hindurchgeführt. Abbildung 3.3 zeigt die fertige Temperierapparatur von oben.

Zur Messung von  $M_s$  und  $A_s$  wird eine Probe in den Spalt eingesetzt und, je nach den zu erwartenden Umwandlungstemperaturen, auf eine Temperatur von 80 °C, 100 °C oder 120 °C erhitzt. Nachfolgend wird die Probe mit einer Abkühlrate von 15 K/min auf -35 °C abgekühlt, dort eine Minute lang gehalten und anschließend mit einer Aufheizrate von 15 K/min wieder auf die Maximaltemperatur aufgeheizt. Durch diese Art der Temperierung erfolgt zuerst die Bestimmung von  $M_s$  im Abkühl- und

nachfolgend die Bestimmung von  $A_s$  im Aufheizzyklus. Das Abfahren der Temperaturkurven erfolgt mittels programmierter Strom - Spannungs - Kurven.

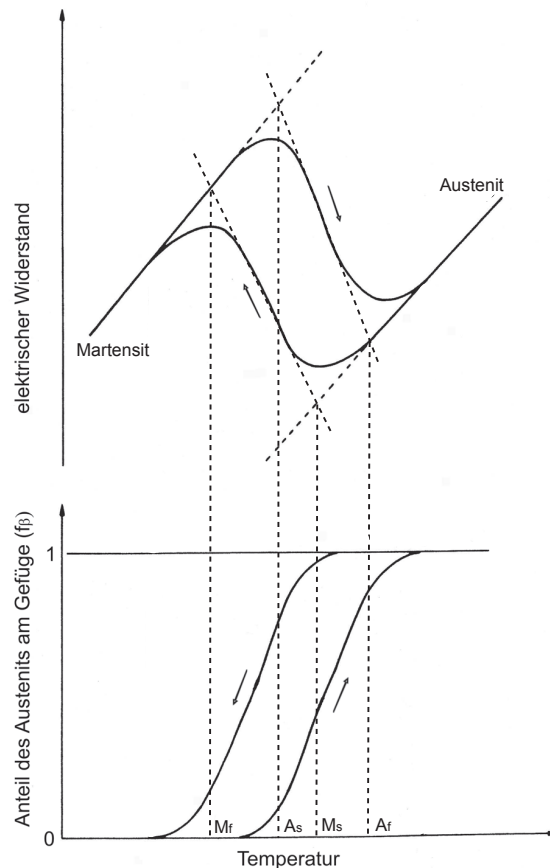


**Abbildung 3.3:** Temperierapparatur für die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen, Aufsicht

Die Temperierapparatur arbeitet sicher und zuverlässig und liefert bei Verwendung der gleichen Strom - Spannungs - Kurve gut reproduzierbare Temperatur - Zeit - Verläufe. Durch den einfachen Aufbau ohne mechanische Teile kann die Anlage prinzipiell in jeder Ausrichtung eingesetzt werden und ist durch diese Flexibilität universell für verschiedene Verfahren zur Messung der Umwandlungstemperaturen verwendbar. Der mit Peltier - Elementen erreichbare Temperaturbereich ist allerdings im Vergleich zur Bandbreite der möglichen Umwandlungstemperaturen eingeschränkt.

### 3.3.3 Messung des elektrischen Widerstands

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen beruht auf einer charakteristischen Veränderung des elektrischen Widerstands während der Phasenumwandlung, die in Abhängigkeit vom Anteil der einzelnen Phasen in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt ist.



**Abbildung 3.4:** schematischer Verlauf des elektrischen Widerstands während der Phasenumwandlung (oben), Anteil der jeweiligen Phase (unten), in Abhängigkeit von der Temperatur [Zha1987], bearbeitet

Im Austenit und im Martensit steigt der elektrische Widerstand mit steigender Temperatur jeweils an. Da der Widerstand des ungeordneten und stark verzwilligten Martensits höher ist, als der Widerstand des kubisch - raumzentrierten Austenits [Bla1989, Zha1987], steigt der elektrische Widerstand bei der Abkühlung durch die Bildung von Martensit im Temperaturintervall zwischen  $M_s$  und  $M_f$  (oben, linke Kurve) messbar an. Analog verringert sich der elektrische Widerstand während der



beim Aufheizen erfolgenden Bildung von Austenit aus dem Martensit im Temperaturintervall zwischen  $A_s$  und  $A_f$  (oben, rechte Kurve). In der Literatur wird häufig über die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen mittels der Messung des elektrischen Widerstands berichtet [Bla1989, Lop1987, Lop1988, Mat1985, Zak1995, Zha1987].

Die Messung des elektrischen Widerstands erfolgte an fest eingespannten Drahtproben mit einem zur Messung kleiner Spannungsabfälle konzipierten Messgerät, das im Wesentlichen aus einem Mikro-Widerstandsmessgerät mit externer Konstantstromquelle besteht. Die Temperierung der Proben erfolgte über die in Abschnitt 3.3.2 beschriebene Temperierapparatur. Im Temperaturzyklus wurde der im Draht bei einer Stromstärke von 50 mA in Abhängigkeit von der Temperatur auftretende Spannungsabfall gemeinsam mit der Temperatur auf einem Mehrkanal-Grafikschreiber aufgezeichnet und die Umwandlungstemperaturen mit Hilfe der Tangentenmethode bestimmt.

### 3.3.4 Messung der akustischen Emission

Akustische Emissionen sind eine typische Begleiterscheinung der während der martensitischen Phasenumwandlung ablaufenden kooperativen Bewegungen großer Atomgruppen. Ihre Messung ist eine einfache, empfindliche und kostengünstige Nachweismethode für die charakteristischen Temperaturen der martensitischen Phasenumwandlung [Cac1980, Cla1995, Lip1969, Pas1975]. Da die Atomgruppen bei der Bildung bzw. Auflösung von Martensit nur sehr kurze Wege zurücklegen, die oftmals nur Bruchteile von Atomdurchmessern betragen, dauern die hauptsächlich im Ultraschallbereich liegenden Schallsignale nur zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-8}$  Sekunden an [Lip1969].

In Untersuchungen von S. S. Hsu et. al. wurden bei  $M_s$  sowohl starke akustische Emissionen als auch eine Veränderung des elektrischen Widerstands nachgewiesen [Hsu1978]. D. Maeder et. al. wiesen im Bereich von  $M_s$  ebenfalls starke Schallemissionen nach, denen bei weiterer Abkühlung ein vergleichsweise langsamer Abfall der Signalzahl folgte. Dies wird auf das Auslösen von Grenzflächen während des Wachstums kleinerer Martensitplatten zurückgeführt. Analog treten auch bei der Austenitbildung starke akustische Emissionen auf [Mae1983].

Die Messung der akustischen Emissionen erfolgte mit einem Messsystem von der Firma *Physical Acoustics*, Rotterdam. Dieses besteht im Wesentlichen aus einem in einen Messrechner eingebauten Zwei-Kanal AT-PC Messboard und einem Breitband-Piezosensor für Frequenzen im Bereich von 100 - 1000 kHz. Hinzu kommt eine auf die Messkarte abgestimmte Analysesoftware. Der Piezosensor erfasst die während der Martensitbildung und der Austenitbildung von der Probe emittierten Schallsignale und setzt sie in elektrische Signale um, die von der Analysesoftware ausgewertet werden. Die Messung und Speicherung der Temperatur erfolgt separat über einen Mehrkanal-Grafikschreiber.

Zur Messung der Umwandlungstemperaturen wurden die Drahtproben mit dem Piezosensor verbunden, dabei wurde Silikonfett als schallleitendes Medium zur Vergrößerung der gemeinsamen Kontaktfläche verwendet. Die Temperierung der Proben erfolgte über die in Abschnitt 3.3.2 beschriebene Apparatur. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte bei dieser Messmethode nicht über die Tangentenmethode, stattdessen wurde die Temperatur beim Auftreten von 100 Schallereignissen pro Sekunde während des Abkühlens als  $M_s$  und die entsprechende Temperatur während des Aufheizens als  $A_s$  definiert. Dieser Wert liegt normalerweise nah am mit der Tangentenmethode für  $M_s$  bzw.  $A_s$  bestimmten Wert, die so abgelesenen Tempera-

turen sind bei mehreren aufeinander folgenden Messungen gut reproduzierbar. Diese Grenze hat sich auch im Vergleich mit den Ergebnissen der anderen Messmethoden bewährt. Diese Methode erlaubt es zudem,  $M_s$  und  $A_s$  während der Messung deutlich schneller zu bestimmen, als mit der Tangentenmethode.

#### 3.3.5 Differential Scanning Calorimetry

Die Funktionsweise der DSC ist in der Literatur ausführlich beschrieben, einen guten Überblick gibt beispielsweise W. J. Boettinger [Boe2006]. Das Verfahren beruht auf der Messung und dem Vergleich der Wärmeströme zweier Proben in einem definierten Temperatur - Zeit - Zyklus, der entsprechend des Temperaturbereichs der zu untersuchenden Umwandlungen ausgewählt wird. Die Umwandlungspunkte der zu untersuchenden Probe (Messprobe) werden durch Vergleich mit einer Referenzprobe bestimmt, die im untersuchten Temperaturbereich keine exotherme oder endotherme Reaktion und keine Rekristallisation aufweist. Zur Messung werden die Proben mit einem Thermoelement in Analysetiegel eingeschlossen.

Während des Abfahrens des Temperatur - Zeit - Zyklus' werden die Wärmeströme vom Gerät in die Proben über die Thermoelemente gemessen und die Differenzkurve der Wärmeströme als Funktion der Temperatur gebildet. Sofern in der Messprobe keine Umwandlungen auftreten, ist die Differenz der Wärmeströme konstant. Tritt in der Messprobe beispielsweise eine Phasenumwandlung auf, so zeigt die temperaturabhängige Differenzkurve der Wärmeströme diese Umwandlung durch ein Extremum an, dessen charakteristische Temperaturen beispielsweise durch die Tangentenmethode bestimmt werden können.

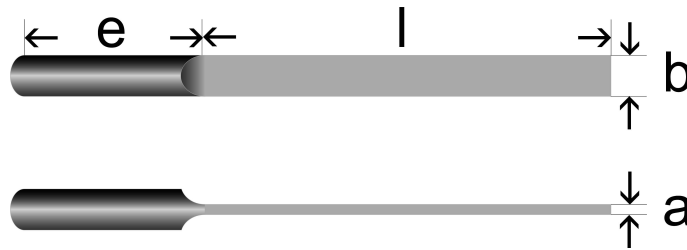
Bei der Untersuchung von Formgedächtnislegierungen besteht die Messprobe aus einer Legierung mit einer martensitischen Phasenumwandlung, die sich im Abkühlzyklus von Austenit nach Martensit und im Aufheizzyklus von Martensit nach Austenit umwandelt. Die Umwandlung von Austenit nach Martensit ist ein exothermer Vorgang und wird durch ein Minimum in der Abkühlkurve angezeigt, da sich bei gleich bleibender Abkühlungsgeschwindigkeit der Wärmestrom aus der Probe in das Gerät durch die zusätzlich freiwerdende Energie erhöht. Analog dazu ist die Umwandlung von Martensit nach Austenit ein endothermer Vorgang, d. h. während der Umwandlung erhöht sich bei gleich bleibender Aufheizgeschwindigkeit der Wärmefluss aus dem Gerät in die Messprobe. Entsprechende Methoden zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen von Formgedächtnislegierungen werden beispielsweise in [Kai1996, Koe2005-1, Mie2006] angewandt.

Die Messung der Umwandlungstemperaturen mit Hilfe der DSC wurde im Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einer DSC2920 der Firma *TA Instruments*, New Castle, mit einer konstanten Aufheiz- und Abkühlrate von 10 K/min. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Messmethoden wurden die Proben bei der DSC-Messung zunächst abgekühlt, auf die Maximaltemperatur aufgeheizt und anschließend wieder auf die Starttemperatur abgekühlt. Die Messungen wurden bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  begonnen, die Maximaltemperatur betrug  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Umwandlungstemperaturen wurden als Schnittpunkte der Tangenten im Wendepunkt und an der Null-Linie bestimmt.

### 3.4 Messung der Dämpfung

Die Messung der Dämpfung erfolgte am Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik der Technischen Universität Clausthal über die Messung des Abklingverhaltens frei abklingender Biegeschwingungen eines einseitig fest eingespannten Biegebalkens. Die Dämpfungsmessungen erfolgten für die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse grundsätzlich bei Raumtemperatur (21 °C).

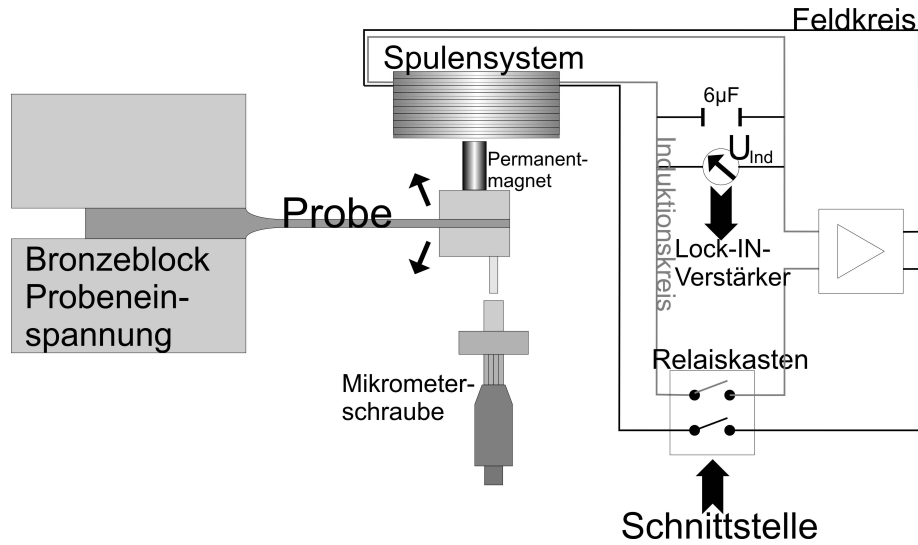
Die für die Messung notwendigen Biegebalken, deren Maße Abbildung 3.5 zu entnehmen sind, wurden aus in auf 300 °C vorgeheizten Stahlkokillen gegossenen, zylindrischen Gussproben mit 12 mm Durchmesser gefertigt. Der Aufbau und die Funktionsweise der Dämpfungsmessung sind ausführlich in [Goe2001, Kop2007, Mie2007] dargestellt, daher erfolgt hier nur ein kurzer Überblick.



**Abbildung 3.5:** Maße der Probe für die Dämpfungsmessung [Kop2007]

$a = 2 \text{ mm}$ ,  $b = 10 \text{ mm}$ ,  $l = 89 \text{ mm}$ ,  $e = 40 \text{ mm}$

Zur Messung der Dämpfung wird der Biegebalken über einen an seinem freien Ende befestigten Permanentmagneten mittels elektromagnetischer Rückkopplung durch ein Spulensystem aus Induktions- und Feldspulen zu einer Schwingung mit seiner Resonanzfrequenz angeregt [Goe2001]. Die durch die Anregung zugeführte Energie dient zur Kompensation der während der Schwingungsperiode durch die Dämpfung auftretenden Verluste. Die Messung der Dämpfung erfolgt nach Beendigung der Anregung über die Messung des Abklingverhaltens der Schwingung über die durch die Bewegung des Permanentmagneten in das Spulensystem induzierten Spannungen. Abbildung 3.6 zeigt schematisch den Aufbau der Messapparatur.



**Abbildung 3.6:** schematische Darstellung der Apparatur zur Messung der Dämpfung mit eingespannter Probe [Kop2007]

Aus den gemessenen Spannungen  $U_n$  und  $U_{n+i}$  ( $i$  = Anzahl der Schwingungsperioden zwischen beiden Werten) ergibt sich nach Gleichung 3.1 auf Grund der Proportionalität zwischen Dehnungsamplitude und induzierter Spannung die jeweilige Dämpfung [Goe2001]:

$$\delta = \frac{1}{i} \cdot \ln\left(\frac{U_n}{U_{n+i}}\right) \quad (3.1)$$

Die maximale Auslenkung der Probe muss dabei sicher im elastischen Bereich des Materials bleiben und wird daher durch eine Mikrometerschraube begrenzt. Diese Methode wird als die Messung der amplitudenabhängigen inneren Reibung (amplitude dependent internal friction, ADIF) bezeichnet.

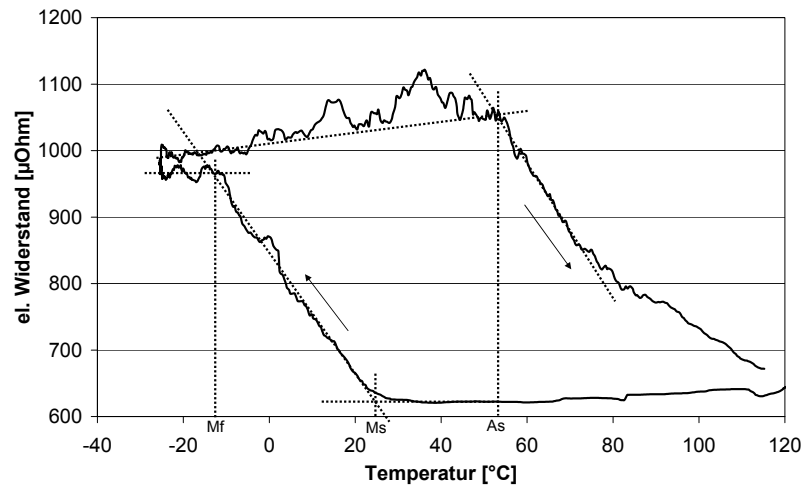
# Kapitel 4

## Auswahl der Bestimmungsmethode für $M_s$ und $A_s$

### 4.1 Messung des elektrischen Widerstands

Der zur Messung des elektrischen Widerstands verwendete Temperaturzyklus wurde bei 120 °C begonnen und beendet, als Minimaltemperatur wurden -30 °C erreicht. Mit fallender Temperatur nimmt der elektrische Widerstand der Drahtproben zunächst leicht ab. Bei ca. 30 °C verändert sich dieses Widerstands - Temperatur - Verhalten, ab ca. 28 °C steigt der elektrische Widerstand mit abnehmender Temperatur durch die Gefügeumwandlung von Austenit nach Martensit an. Dieser Anstieg setzt sich bis etwa -10 °C fort, bei weiter fallender Temperatur verändert sich der Widerstand bei einigen Schwankungen nur noch unwesentlich.

Beim nachfolgenden Aufheizen steigt der elektrische Widerstand im Temperaturbereich zwischen -30 °C und ca. +50 °C mit steigender Temperatur bei einigen Schwankungen durchschnittlich leicht an. Oberhalb von etwa 50 °C sinkt der Widerstand durch die Umwandlung des Martensits in Austenit mit weiter steigender Temperatur und erreicht am Ende der Temperaturkurve das Niveau vom Beginn der Messung, Abbildung 4.1. Ein klares Ende der Umwandlung von Martensit nach Austenit ist nicht zu erkennen. Die Pfeile im Diagramm zeigen die Richtung der Temperaturveränderung während der Messung an.



**Abbildung 4.1:** Widerstands- Temperatur - Diagramm,  $\dot{T} = 15 \text{ K/s}$   
83,5 Gew. - % Cu, 11,5 Gew. - % Al, 5,0 Gew. - % Mn

Aus Abbildung 4.1 wurden mit der Tangentenmethode  $M_s = 26 \text{ °C}$ ,  $M_f = -11 \text{ °C}$  und  $A_s = 54 \text{ °C}$  bestimmt.  $A_f$  konnte nicht bestimmt werden, da die erreichte Maximaltemperatur nicht hoch genug ist. Unter der Annahme, dass der Widerstand das Niveau vom Beginn der Messung nicht unterschreitet, kann für  $A_f$  eine Temperatur von  $120 \text{ °C}$  abgeschätzt werden.

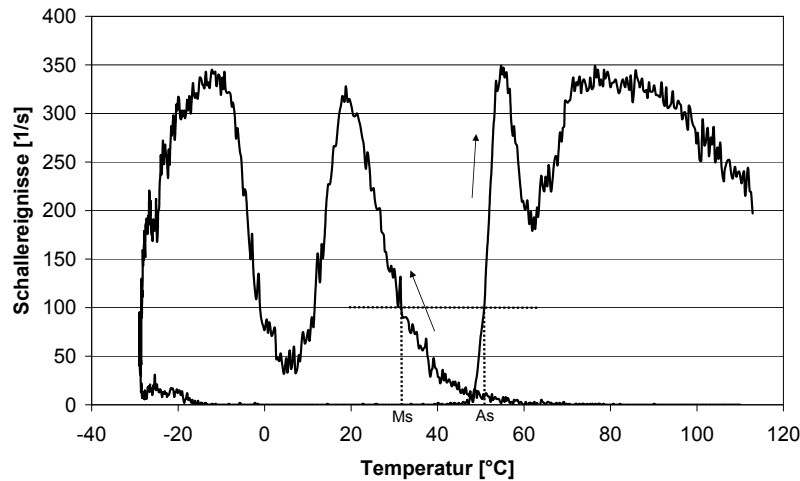
## 4.2 Messung der akustischen Emission

Analog zur Messung des elektrischen Widerstands wurde die Messung der akustischen Emission mit einem Temperaturzyklus zwischen  $120 \text{ °C}$  und  $-30 \text{ °C}$  durchgeführt. In der Ergebnisdarstellung (Abbildung 4.2) ist die Anzahl der von der Probe pro Sekunde emittierten Schallereignisse als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Pfeile im Diagramm zeigen die Richtung der Temperaturveränderung während der Messung an. Zur Vereinfachung wird im Folgenden die Wendung Schallereignisse pro Sekunde durch das Wort Signale ersetzt.

In der Abkühlkurve werden ab etwa  $70 \text{ °C}$  erste, vereinzelte Signale registriert. Zwischen  $60 \text{ °C}$  und  $40 \text{ °C}$  nimmt die Anzahl der Signale allmählich zu, unterhalb  $40 \text{ °C}$  steigt sie deutlich an. Bei  $31 \text{ °C}$  übersteigt die Anzahl der Signale den für die Bestimmung von  $M_s$  festgelegten Grenzwert von 100 Schallereignissen pro Sekunde. Mit weiter fallender Temperatur steigt die Anzahl der Signale zunächst weiter an. Zwischen  $20 \text{ °C}$  und  $-10 \text{ °C}$  ist ein Einbruch der Signanzahl zu verzeichnen, die bei



ca. 2 °C ein Minimum zeigt. Dies ist auf die hohe Anzahl und kurze Dauer der auftretenden Signale zurückzuführen, durch die der Piezosensor nicht mehr zwischen den einzelnen Signalen unterscheiden kann und mehrere verschiedene Schallereignisse als ein einziges zählt.



**Abbildung 4.2:** Schallereignis - Temperatur - Diagramm,  $\dot{T} = 15 \text{ K/s}$

83,5 Gew. - % Cu, 11,5 Gew. - % Al, 5,0 Gew. - % Mn

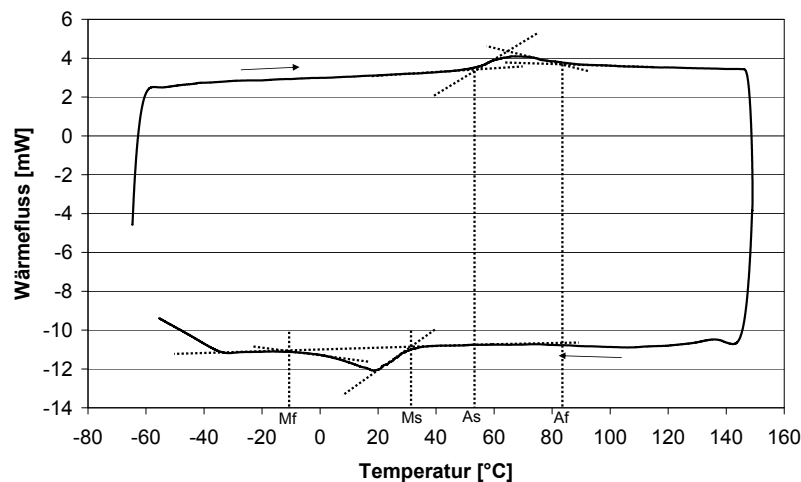
Im Verlauf des nachfolgenden Aufheizvorgangs treten erste Signale ab 40 °C auf. Bei knapp 50 °C steigt die Signalzahl steil an, bei 51 °C werden erstmals mehr als 100 Schallereignisse pro Sekunde registriert, damit wird diese Temperatur als  $A_s$  angenommen. Bei ca. 62 °C tritt durch die hohe Signalzahl erneut ein Minimum in der Anzahl der registrierten Schallereignisse auf. Ab etwa 90 °C geht die Anzahl der Signale langsam wieder zurück.

Aus Abbildung 4.2 wurden  $M_s = 31 \text{ °C}$  und  $A_s = 51 \text{ °C}$  bestimmt.  $A_f$  liegt dem Trend der Kurve zufolge bei etwa 120 °C.  $M_f$  konnte mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Die Schallemissionen unterhalb der mit der Widerstandsmethode und der DSC, Abschnitt 4.3, bestimmten Martensit - Finishtemperatur sind nach D. Maeder auf das Wachstum bestehender Martensitplatten und die damit verbundene Auslöschung von Grenzflächen zwischen Zwillingen und Martensitvarianten zurückzuführen [Mae1983]. Der Rückgang der Signalzahl bei niedrigen Temperaturen ist daher auf das Ende der Temperaturveränderung und nicht auf das Ende des Wachstums der Martensitplatten zurückzuführen.

### 4.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Während des Aufheizens bleibt der Wärmefluss vom Gerät in die Probe zwischen  $-70^\circ\text{C}$  und  $+50^\circ\text{C}$  mit leicht steigender Tendenz, oberhalb etwa  $+80^\circ\text{C}$  mit leicht fallender Tendenz auf annähernd konstantem Niveau. Zwischen  $+50^\circ\text{C}$  und  $+80^\circ\text{C}$  nimmt die Probe durch die endotherme Phasenumwandlung von Martensit nach Austenit deutlich mehr Wärme auf, so dass der Wärmefluss ein Maximum zeigt.

Analog dazu bleibt während der Abkühlung der Wärmefluss von der Probe an das Gerät über den gesamten Temperaturbereich in etwa auf gleich bleibendem Niveau. Zwischen  $+35^\circ\text{C}$  und  $-10^\circ\text{C}$  erhöht sich der negative Wärmefluss und zeigt durch ein Minimum die exotherme Phasenumwandlung von Austenit nach Martensit an, Abbildung 4.3. Bei etwa  $-35^\circ\text{C}$  zeigt die Abkühlkurve einen Knick, der möglicherweise auf eine Martensit - Martensit - Umwandlung zurückzuführen ist. Die Pfeile im Diagramm zeigen die Richtung der Temperaturveränderung während der Messung an.



**Abbildung 4.3:** DSC - Plot,  $\dot{T} = 10 \text{ K/s}$   
83,5 Gew. - % Cu, 11,5 Gew. - % Al, 5,0 Gew. - % Mn

An den Peaks wurden mittels der Tangentenmethode für diese Probe  $M_s = 32^\circ\text{C}$ ,  $M_f = -12^\circ\text{C}$ ,  $A_s = 54^\circ\text{C}$  und  $A_f = 82^\circ\text{C}$  ermittelt.

## 4.4 Vergleich und Bewertung der Messmethoden

Die mit den einzelnen Methoden gemessenen Martensit- und Austenit-Starttemperaturen stimmen gut überein. Die Martensit-Finistemperatur stimmt in Widerstandsmessung und DSC gut überein, konnte jedoch mit der Messung der akustischen Emission auf Grund der in Abschnitt 4.2 diskutierten Ursachen nicht bestimmt werden. Die Austenit-Finistemperatur wurde mit der Widerstandsmessung und der akustischen Emission übereinstimmend bei deutlich höheren Temperaturen nachgewiesen, als in der DSC, Tabelle 4.1.

**Tabelle 4.1:** Vergleich der mit verschiedenen Verfahren an derselben Drahtprobe gemessenen Umwandlungstemperaturen

83,5 Gew. - % Cu, 11,5 Gew. - % Al, 5,0 Gew. - % Mn

Verfahren	M <sub>s</sub> [°C]	M <sub>f</sub> [°C]	A <sub>s</sub> [°C]	A <sub>f</sub> [°C]
el. Widerstand	26	-11	54	ca. 120
akustische Emission	31	nb	51	ca. 120
DSC	32	-12	54	82

Die DSC ist zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen gut geeignet und liefert zuverlässige Ergebnisse. Durch die vergleichsweise hohen Investitionskosten für ein entsprechendes Gerät und den anfallenden Zeitaufwand zur Herstellung und Einkapselung der notwendigen sehr kleinen Proben wurde diese Methode jedoch als ungeeignet zur schnellen Bestimmung der Umwandlungstemperaturen parallel zum Schmelzbetrieb eingestuft. Für Vergleichsmessungen und die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen außerhalb der mit der selbst entwickelten Temperierapparatur erreichbaren Temperaturgrenzen wurde diese Methode weiterhin verwendet.

Auch die Widerstandsmessung wurde als ungeeignet eingestuft. Diese Methode ist nicht so zuverlässig wie die anderen Methoden und erfordert ebenfalls einen höheren Zeitaufwand zum Einsetzen der Proben und zum Einpegeln des Messstroms. Zusätzlich ergeben sich nicht in allen Messungen so klare Übergänge an den Umwandlungstemperaturen wie in der in Abbildung 4.1 dargestellten Messung.

Hinsichtlich der Handhabung und in den Punkten Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit ist die Messung der akustischen Emission der Messung des elektrischen Widerstandes deutlich überlegen. Nach dem Einsetzen der Drahtprobe in die Apparatur können sofort das Abfahren der Temperaturkurve und die Schallemissionsmessung gestartet werden. M<sub>s</sub> und A<sub>s</sub> können so innerhalb weniger Minuten und damit

deutlich schneller als mit der DSC und der Widerstandsmessung bestimmt werden. Die auf Grund der großen und nicht unterscheidbaren Anzahl von Schallereignissen auftretenden Minima der Signalzahl sind unproblematisch, da sie erst nach  $M_s$  bzw.  $A_s$  auftreten. Eine Bestimmung von  $M_f$  ist bedingt durch das unterhalb von  $M_f$  erfolgende Wachstum der Martensitplatten nicht möglich, die Kenntnis dieser Temperatur ist für das in dieser Arbeit verfolgte Ziel der genauen Einstellung von  $M_s$  nicht notwendig.

Der Faktor Zeit ist bei der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen von besonderer Bedeutung, da sich diese bei den in dieser Arbeit verwendeten kleinen Schmelzemengen, wie bereits erwähnt, durch Abbrand von Aluminium zu höheren Temperaturen verschieben. Eine längere Messung zur Bestimmung von  $M_s$  und  $A_s$  führt daher zu einer größeren Verschiebung der Umwandlungstemperaturen und durch die dadurch evtl. notwendige größere Korrektur der Zusammensetzung zu Ungenauigkeiten bei der Einstellung von  $M_s$ .

Die Auswahl der Methode zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen parallel zum Schmelzbetrieb fiel auf Grund der kürzeren Messzeit und der sonstigen, bereits genannten Vorteile hinsichtlich Handhabbarkeit und Reproduzierbarkeit zugunsten der Messung der akustischen Emission aus.

# Kapitel 5

## Beeinflussung von $M_s$ und $A_s$

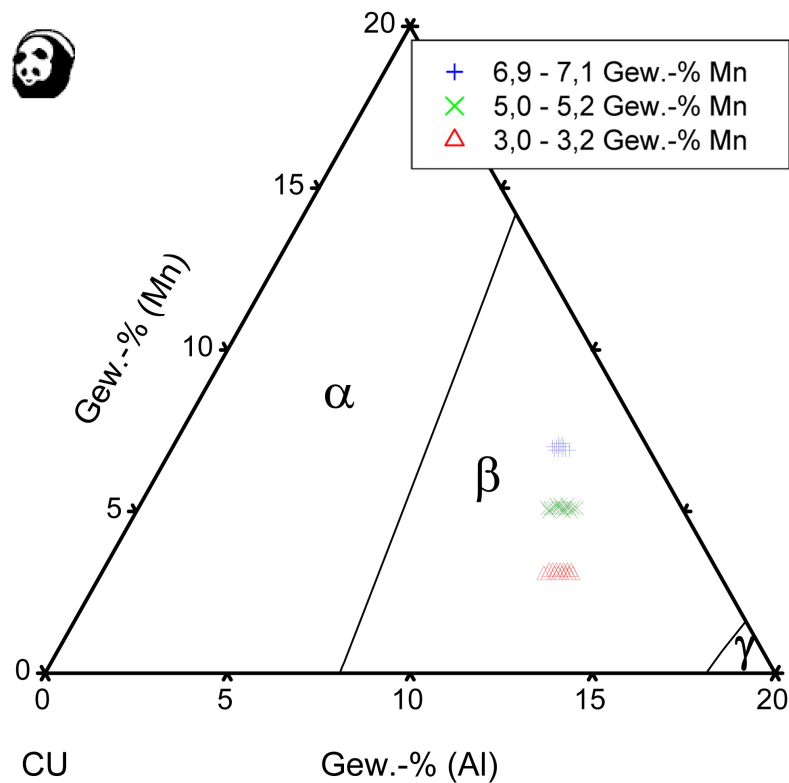
In diesem Kapitel werden die Auswirkungen der Veränderung verschiedener Parameter auf  $M_s$  und  $A_s$  eingehend untersucht, da eine systematische Beschreibung der jeweiligen Effekte für Cu - Al - Mn - Legierungen bisher nicht verfügbar ist. Die in diesem Kapitel präsentierten Umwandlungstemperaturen wurden, sofern nicht anders angegeben, an homogenisierten und in Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckten Drahtproben durch Messung der akustischen Emission bestimmt.

Abschnitt 5.1 behandelt den Einfluss des Aluminiums auf  $M_s$  und  $A_s$  bei konstanten Mangangehalten. In Abschnitt 5.2 wird der Einfluss des Mangans bei konstanten Aluminiumgehalten dargestellt. Nach der Beurteilung des Abbrands in Abschnitt 5.3 folgt in Abschnitt 5.4 schließlich die Betrachtung des Einflusses des mittleren Korndurchmessers nach der Homogenisierung sowie der Einflüsse der Abkühlungsbedingungen nach der Probenherstellung.

Die eigenen Ergebnisse werden, soweit möglich, mit Literaturangaben verglichen. Zu den Literaturangaben über Formgedächtnislegierungen ist insgesamt zu bemerken, dass in vielen Fällen nur  $M_s$  angegeben wird.

## 5.1 Einfluss von Aluminium auf $M_s$ und $A_s$

Aus der Variation der Aluminiumgehalte bei konstanten Mangangehalten folgt eine linienartige Anordnung der untersuchten Probenzusammensetzungen, Abbildung 5.1. Auf Grund der unterschiedlichen Verläufe von  $M_s$  und  $A_s$  bei den drei untersuchten Mangangehalten werden die Einflüsse des Aluminiums auf die Umwandlungstemperaturen in drei separaten Unterabschnitten behandelt.



**Abbildung 5.1:** Liquidusoberfläche der Kupfer-reichen Ecke des Systems Cu-Al-Mn mit den Zusammensetzungen der in Abschnitt 5.1 untersuchten Proben

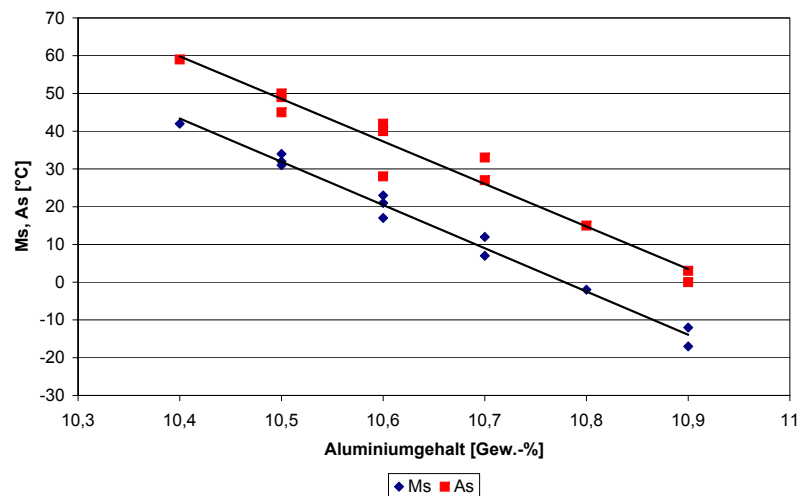
### 5.1.1 Legierungen mit 6,9 - 7,1 Gew.-% Mangan

Die Legierungen mit 6,9 - 7,1 Gew.-% Mangan wurden in einem schmalen Band der Aluminiumgehalte zwischen 10,4 Gew.-% und 10,9 Gew.-% untersucht, Abbildung 5.1 (Symbol: „+“). Die zugehörigen chemischen Zusammensetzungen sowie  $M_s$  und  $A_s$  zeigt Tabelle 5.1. Beide Temperaturen verlaufen parallel mit einem Abstand von ca. 20 K zueinander und sinken gleichmäßig mit zunehmendem Aluminiumgehalt, Abbildung 5.2.

Die Schwankungen von  $M_s$  und  $A_s$  bei den einzelnen Aluminiumgehalten ergeben sich aus den leicht variierenden Mangangehalten sowie aus der Genauigkeit der chemischen Analyse, die bei den verwendeten Aluminiumgehalten etwa  $\pm 0,1$  Gew.-% Aluminium beträgt. Aus diesem Grund wurden die Analysen lediglich auf eine Nachkommastelle genau angegeben. Aus den Ergebnissen in Tabelle 5.1 und Abbildung 5.2 berechnet sich der Einfluss des Aluminiums auf  $M_s$  und  $A_s$  zu -118 K/Gew.-%.

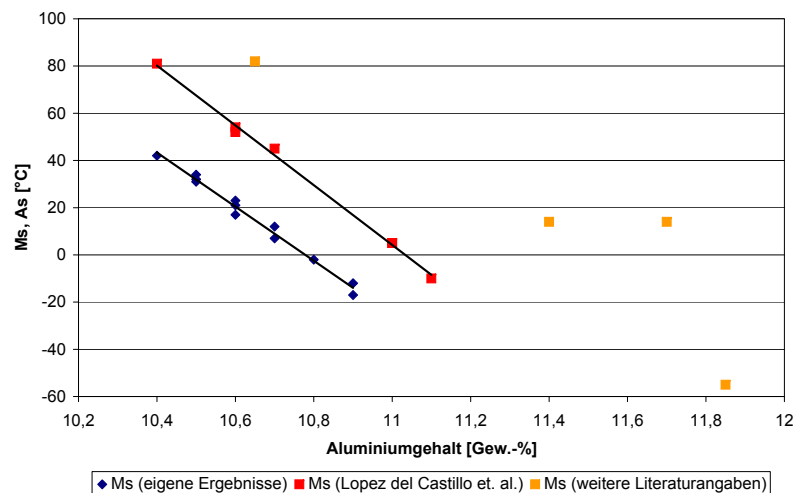
**Tabelle 5.1:** chemische Zusammensetzungen und  $M_s$  und  $A_s$  von Proben mit 6,9 - 7,1 Gew.-% Mangan

Cu [Gew.-%]	Al [Gew.-%]	Mn [Gew.-%]	$M_s$ [°C]	$A_s$ [°C]	e/a
82,6	10,4	7,0	42	59	1,43
82,6	10,5	6,9	31	45	1,43
82,5	10,5	7,0	34	50	1,43
82,4	10,5	7,1	32	49	1,43
82,4	10,6	7,0	16	29	1,43
82,4	10,6	7,0	23	40	1,43
82,3	10,6	7,1	17	28	1,43
82,4	10,6	7,0	21	42	1,43
82,3	10,7	7,0	7	33	1,44
82,4	10,7	6,9	12	27	1,44
82,3	10,8	6,9	-2	15	1,44
82,3	10,8	6,9	-12	3	1,44
82,2	10,9	6,9	-17	0	1,44



**Abbildung 5.2:** Einfluss des Aluminiumgehalts auf  $M_s$  und  $A_s$  an Proben mit 6,9 - 7,1 Gew. - % Mangan, Tabelle 5.1

Dieses Ergebnis bestätigt die Untersuchungen von C. López del Castillo et. al. [Bla1989, Lop1986, Lop1987, Lop1988, Mel1986], nach denen die Zugabe von Aluminium die Martensit-Starttemperatur um 127 °C pro Gew.-% Aluminium senkt. Abbildung 5.3 zeigt die entsprechenden Daten neben weiteren Literaturangaben und den eigenen Ergebnissen. In Tabelle 5.2 sind die Literaturangaben zusammengefasst.



**Abbildung 5.3:** Einfluss des Aluminiumgehalts auf  $M_s$   
Vergleich eigener Ergebnisse mit Literaturangaben an Proben mit 6,9 - 7,1 Gew. - % Mangan, Tabellen 5.1 und 5.2



**Tabelle 5.2:** Literaturangaben zu  $M_s$  und  $A_s$  bei 6,9 Gew. - % - 7,1 Gew. - % Mangan

(1): Gusszustand

(2): Einkristall, 850 °C 24h, Salzwasser (-3 °C)

(3): 850 °C, Wasser

(4): 807 °C 900 s, Eiswasser

Quelle	Cu [Gew. - %]	Al [Gew. - %]	Mn [Gew. - %]	$M_s$ [°C]	$A_s$ [°C]
[Lop1986] (1)	82,6	10,4	7,0	81	58
[Mel1986] (1)	82,4	10,6	7,0	52	50
[Lop1987] (1)	82,3	10,7	7,0	45	—
[Lop1988] (1)	82,5	10,6	6,9	54	50
[Lop1988] (1)	81,9	11,1	7,0	-10	—
[Bla1989] (1)	82,1	11,0	6,9	5	—
[Bla1989] (1)	82,0	11,0	7,0	5	—
[Kat1994] (2)	81,6	11,4	7,0	14	40
[Dut1991] (3)	81,3	11,7	7,0	14	—
[Obr1997] (4)	81,1	11,9	7,0	-55	—
[Obr1997] (4)	82,2	10,7	7,1	82	—

Die chemischen Zusammensetzungen der eigenen Legierungen in Tabelle 5.1 und der in Tabelle 5.2 gezeigten Literaturangaben weichen deutlich voneinander ab. Bei gleicher  $M_s$  geben López del Castillo et. al. einen um ca. 0,3 Gew. - % höheren Aluminiumgehalt an, in [Dut1991] wird sogar ein um 1,1 Gew. - % höherer Aluminiumgehalt angegeben. Auch in den folgenden Abschnitten 5.1.2 und 5.1.3 wird in den eigenen Ergebnissen im Vergleich zu den Literaturangaben stets ein niedrigerer Aluminiumgehalt nachgewiesen.

Die Ursache dafür ist möglicherweise die unterschiedliche thermische und mechanische Vorbehandlung der Proben. Proben aus den eigenen Untersuchungen sind durchweg bei 850 °C gegläht und anschließend in Wasser abgeschreckt worden. Die Proben der aus der Literatur entnommenen Ergebnisse haben häufig eine andere Behandlung erfahren (zum Beispiel Strangpressen, Warmwalzen, Luftkühlung) oder bestehen aus Einkristallen, so dass sich aus unterschiedlichen Korngrößen, Inhomogenitäten und Gitterfehlerverteilungen unterschiedliche Umwandlungstemperaturen ergeben. Daher wird bei den Literaturangaben, sofern verfügbar, stets die Vorbehandlung der Proben angegeben.

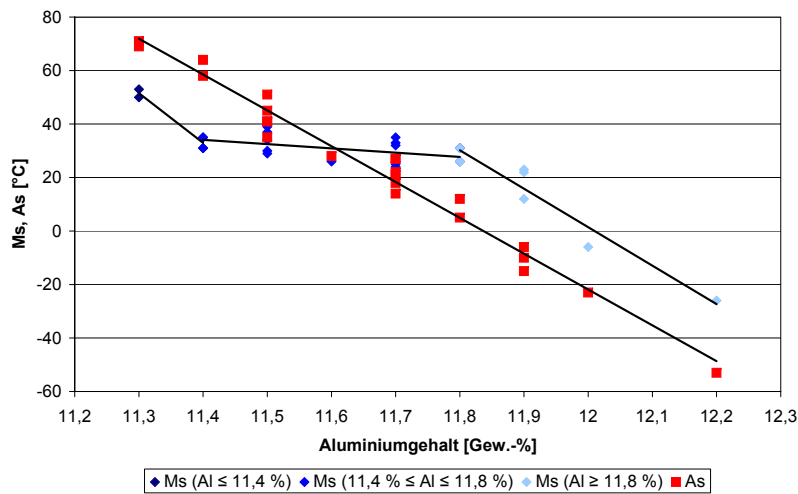
### 5.1.2 Legierungen mit 5,0 - 5,2 Gew.-% Mangan

Die Legierungen mit 5,0 - 5,2 Gew.-% Mangan wurden bei Aluminiumgehalten zwischen 11,3 Gew.-% und 12,2 Gew.-% untersucht, Abbildung 5.1 (Symbol: „X“). Der Verlauf von  $M_s$  und  $A_s$  wurde an diesen Legierungen eingehend betrachtet, da beide Temperaturen im hier gegebenen Zusammensetzungsbereich wider Erwarten nicht parallel verlaufen.

**Tabelle 5.3:** chemische Zusammensetzungen,  $M_s$ ,  $A_s$  und  $e/a$  von Proben mit 5,0 - 5,2 Gew.-% Mangan, <sup>1</sup> = DSC - Messung

Cu [Gew.-%]	Al [Gew.-%]	Mn [Gew.-%]	$M_s$ [°C]	$A_s$ [°C]	$e/a$
83,7	11,3	5,0	53	71	1,46
83,6	11,3	5,1	50	69	1,46
83,5	11,4	5,1	31	64	1,46
83,5	11,4	5,1	35	58	1,46
83,4	11,5	5,1	39	51	1,47
83,4	11,5	5,1	34	45	1,47
83,4	11,5	5,1	37	41	1,47
83,3	11,5	5,2	30	41	1,47
83,3	11,5	5,2	29	35	1,47
83,3	11,6	5,1	26	28	1,47
83,3	11,7	5,0	33	27	1,47
83,3	11,7	5,0	32	27	1,47
83,2	11,7	5,1	24	22	1,47
83,2	11,7	5,1	25	21	1,47
83,2	11,7	5,1	26	14	1,47
83,2	11,7	5,1	35	18	1,47
83,1	11,8	5,1	26	12	1,48
83,1	11,8	5,1	31	5	1,48
83,1	11,9	5,0	23	-6	1,48
83,1	11,9	5,0	22	-10	1,48
83,0	11,9	5,1	12	-15	1,48
82,9	12,0	5,1	-6 <sup>1</sup>	-23 <sup>1</sup>	1,48
82,7	12,2	5,1	-26 <sup>1</sup>	-53 <sup>1</sup>	1,49

$A_s$  sinkt analog zu den Legierungen mit ca. 7 Gew.-% Mangan mit steigendem Aluminiumgehalt gleichmäßig ab.  $M_s$  zeigt hingegen einen diskontinuierlichen Verlauf. Für  $Al \leq 11,4$  Gew.-% und für  $Al \geq 11,8$  Gew.-% verläuft  $M_s$  jeweils annähernd parallel zu  $A_s$ . Bei Aluminiumgehalten zwischen 11,4 Gew.-% und 11,8 Gew.-% hingegen verändert sich  $M_s$  mit steigendem Aluminiumgehalt nur in geringem Ausmaß. Dies hat zur Folge, dass  $M_s$  für  $Al \leq 11,6$  Gew.-% unterhalb und für  $Al \geq 11,6$  Gew.-% oberhalb von  $A_s$  verläuft, Abbildung 5.4. Die zugehörigen chemischen Zusammensetzungen,  $M_s$ ,  $A_s$  und die Elektronenkonzentrationen der untersuchten Legierungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.



**Abbildung 5.4:** Einfluss des Aluminiumgehalts auf  $M_s$  und  $A_s$  an Proben mit 5,0 - 5,2 Gew.-% Mangan, Tabelle 5.3

Aus den Ergebnissen in Tabelle 5.3 und Abbildung 5.4 berechnet sich der Einfluss des Aluminiums auf  $A_s$  zu  $-138$  K/Gew.-% Aluminium. Der Einfluss des Aluminiums auf  $M_s$  wurde abschnittsweise berechnet. Auf Grund fehlender Referenzdaten lassen sich diese Ergebnisse nicht anhand von Literaturangaben verifizieren:

- $Al \leq 11,4$  Gew.-%:  $-190$  K/Gew.-% Aluminium
- $11,4 \text{ Gew.-%} \leq Al \leq 11,8 \text{ Gew.-%}$ :  $-2$  K/Gew.-% Aluminium
- $Al \geq 11,8$  Gew.-%:  $-138$  K/Gew.-% Aluminium

Zum Vergleich sind die für diesen Legierungsbereich verfügbaren Literaturangaben im oberen Teil von Tabelle 5.4 zusammengefasst, der untere Teil dieser Tabelle

zeigt die vorhandenen Literaturdaten zu Proben mit  $M_s > A_s$ . Auf Grund der wenigen Angaben wurde der betrachtete Bereich des Mangangehalts auf 4,5 - 5,8 Gew. - % Mangan vergrößert. Auch hier sind die Aluminiumgehalte in den eigenen Proben deutlich niedriger als in den Literaturangaben. In Abbildung 5.5 sind die Literaturangaben zusätzlich zu den eigenen Ergebnissen dargestellt.

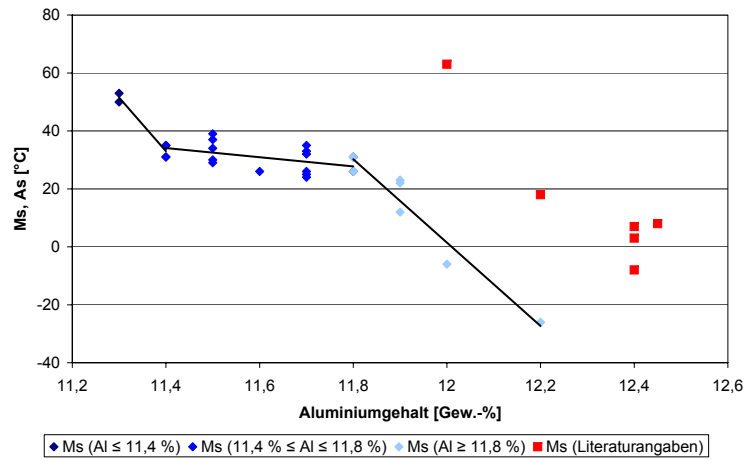
**Tabelle 5.4:** Literaturangaben zu  $M_s$  und  $A_s$  bei ca. 5,0 Gew. - % Mangan

- (1): 850 °C, Glycol 160°C
- (2): 900 °C 10 h, Wasser, 225 °C 2 h,
- (3): 900 °C 10 h, Wasser, 225 °C 7 h,
- (4): 807 °C 900 s, Eiswasser
- (5): keine Angabe
- (6): 850 °C, Strangpressen, 820 °C 1 h, Luftkühlung
- (7): 900 °C, Warmwalzen, 900 °C 30 min, Wasser
- (8): Gusszustand nach mehreren Temperaturzyklen

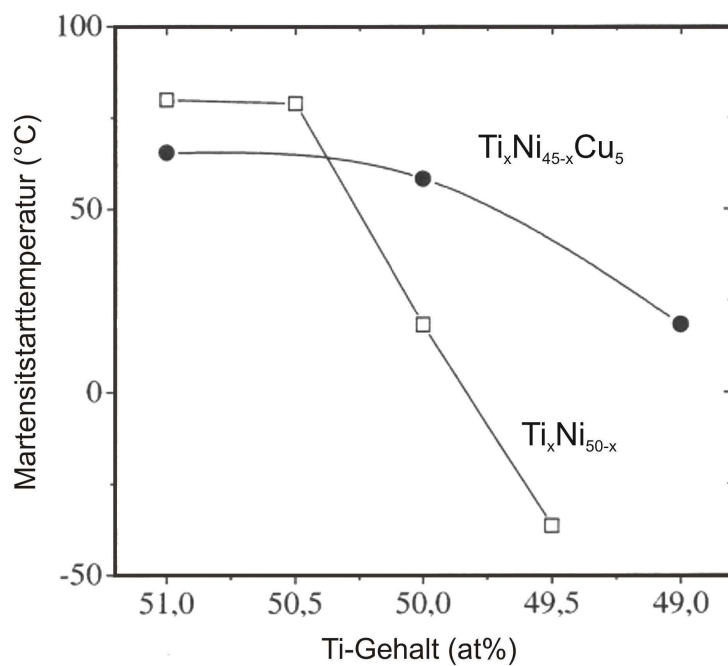
Quelle	Cu [Gew. - %]	Al [Gew. - %]	Mn [Gew. - %]	$M_s$ [°C]	$A_s$ [°C]
[Dut1991] (1)	83,0	12,0	5,0	63	—
[Koz2006] (2)	82,6	12,4	5,0	-8	-23
[Koz2006] (3)	82,6	12,4	5,0	3	10
[Obr1997] (4)	82,5	12,4	5,1	8	—
[Pra1995] (5)	82,6	12,4	5,0	7	—
[Zak1995] (6)	82,8	12,2	5,0	18	—
[Kim1990] (7)	82,8	11,4	5,8	58	35
[Koz2006] (3)	82,0	13,5	4,5	-46	-48
[Koz2006] (2)	82,6	12,4	5,0	-8	-23
[Lop1986] (8)	83,0	11,7	5,3	52	29

Der in Abbildung 5.4 und 5.5 in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt dargestellte Verlauf von  $M_s$  an Cu-Al-Mn-Legierungen mit ca. 5 Gew. - % Mangan ist keineswegs untypisch für Formgedächtnislegierungen. Beispielsweise zeigt  $M_s$  in Ni-Ti- und Ni-Ti-Cu-Legierungen in Abhängigkeit vom Titangehalt ebenfalls eine Veränderung der Steigung, Abbildung 5.6 [Thi2005].

## 5.1 Einfluss von Aluminium auf $M_s$ und $A_s$



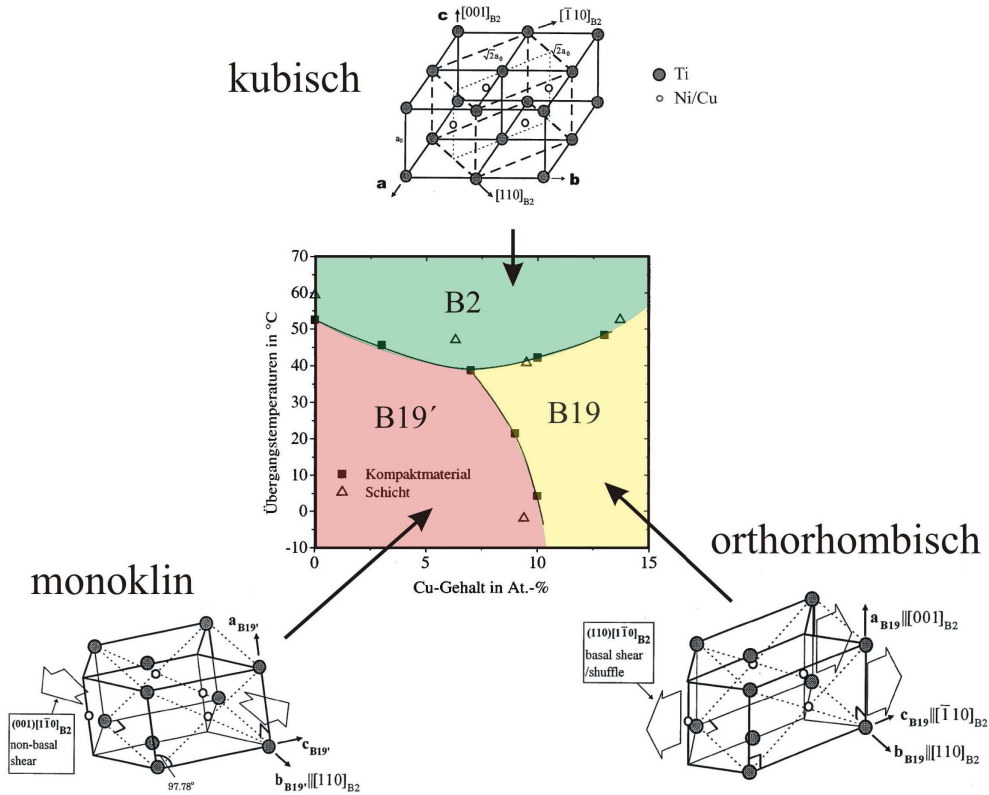
**Abbildung 5.5:** Einfluss des Aluminiumgehalts auf  $M_s$   
eigene Untersuchungen und Literaturangaben, Tabellen 5.3 und 5.4



**Abbildung 5.6:** Abhängigkeit von  $M_s$  vom Titangehalt in NiTi- und NiTiCu - Legierungen nach [Thi2005]

In Ni- Ti- Cu- Legierungen sinkt  $M_s$  ausgehend von einer binären Ni- Ti- Legierung bei konstantem Nickel- Titan- Verhältnis durch Zugabe von Kupfer zunächst ab und durchläuft bei etwa 7 at. - % Kupfer ein Minimum, Abbildung 5.7. Dieser Ver-

lauf von  $M_s$  wird durch den bei 7 at.-% Kupfer erfolgenden Wechsel der Martensitstruktur von B19' (monoklin) bei niedrigen Kupfergehalten auf B19 (orthorhombisch) bei höheren Kupfergehalten verursacht [Thi2005].



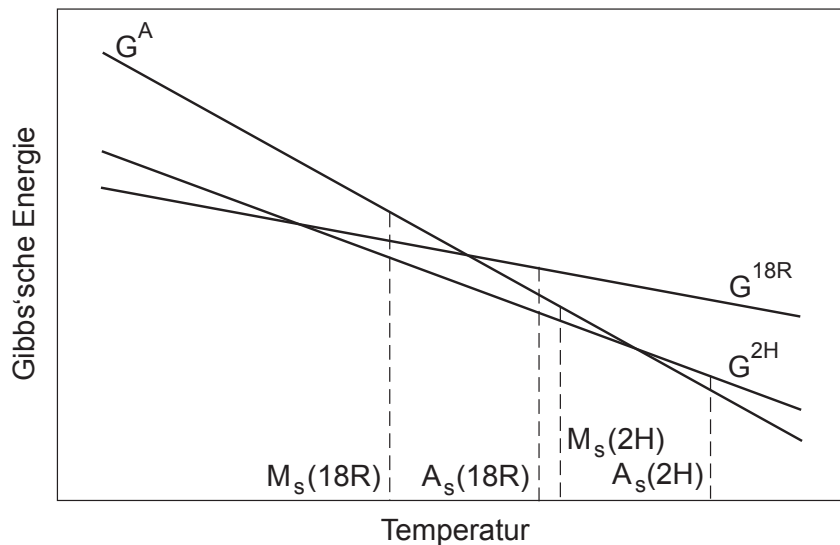
**Abbildung 5.7:** Abhängigkeit von  $M_s$  vom Kupfergehalt und Martensittyp in NiTi-Cu-Legierungen nach [Thi2005]

Den in Abschnitt 2.2.1 dargestellten Literaturangaben zufolge tritt in Cu-Al-Mn-Legierungen bei einer Elektronenkonzentration von  $e/a = 1,46$  ein Wechsel der Martensitstruktur von 18R (orthorhombischer  $\beta'_1$ -Martensit) bei niedrigen zu 2H (hexagonaler  $\gamma'_1$ -Martensit) bei hohen Elektronenkonzentrationen auf [Gui1991, Gui1992, Kat1994, Mar2004]. Der Übergangsbereich zwischen beiden Martensitphasen erstreckt sich bis zu einer Elektronenkonzentration von  $e/a = 1,51$  [Dan1988], so dass in diesem Zusammensetzungsbereich beide Martensitphasen nebeneinander vorliegen.

Nach Guilemany und Peregrin hat die Umwandlung von  $\beta$  nach 2H eine höhere Martensit-Starttemperatur als die Umwandlung von  $\beta$  nach 18R [Gui1992]. Demnach wird bei Aluminiumgehalten unterhalb 11,4 Gew.-% die Martensit-Starttemperatur von 18R-Martensit gemessen. Im Bereich zwischen 11,4 Gew.-% und

11,8 Gew.-% Aluminium wird durch die beginnende Bildung von 2H-Martensit ein Durchschnittswert beider Martensit-Starttemperaturen gemessen, der sich bei zunehmendem Anteil von 2H-Martensit immer weiter zu dessen Martensit-Starttemperatur verschiebt. Oberhalb von 11,8 Gew.-% Aluminium wird die Abhängigkeit der Martensit-Starttemperatur des 2H-Martensits vom Aluminiumgehalt bestimmt.

Die Ursache dieses Effekts ist wahrscheinlich eine geringe Differenz der Gibbs'schen Energien beider Martensite, durch die sich beide Martensittypen nebeneinander bilden können. Bei 11,4 Gew.-% Aluminium ist der Anteil des 2H-Martensits noch sehr gering. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt sinkt die Gibbs'sche Energie des 2H-Martensits ab, so dass sich die Martensit-Starttemperaturen der beiden Martensite voneinander entfernen. Dadurch erfolgt die Verschiebung von  $M_s$  zu höheren Temperaturen. Abbildung 5.8 zeigt schematisch die vermutete Anordnung der Gibbs'schen Energien der einzelnen Phasen und der jeweiligen charakteristischen Starttemperaturen der einzelnen Phasen.

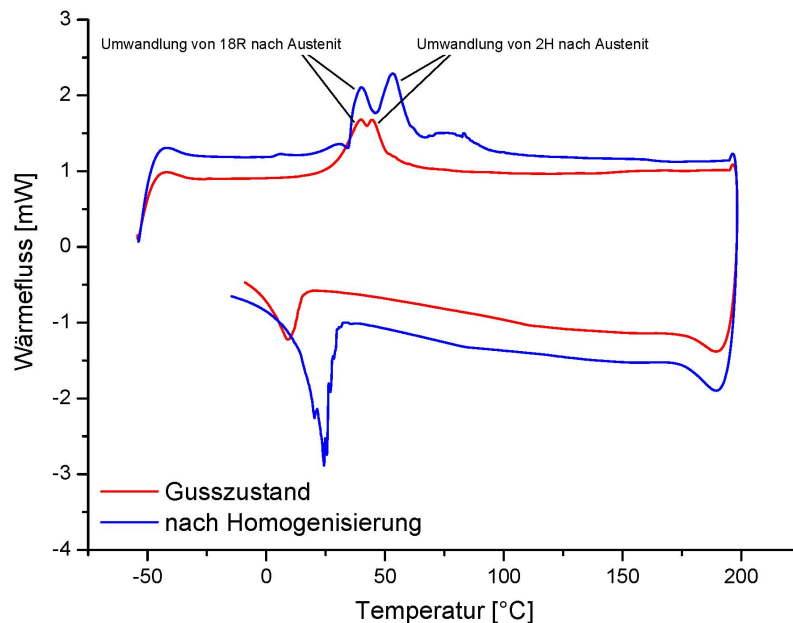


**Abbildung 5.8:** Gibbs'sche Energien von Austenit sowie 2H- und 18R-Martensit, schematisch

Die Verschiebung von  $M_s$  ist damit hinreichend erklärt. Auch der lineare Verlauf von  $A_s$  kann durch die Differenz der Gibbs'schen Energien begründet werden. So lange im Gefüge 18R-Martensit vorhanden ist, wandelt sich dieser bei der Austenitbildung bei niedrigeren Temperaturen um als der 2H-Martensit, so dass keine Veränderung des Verlaufs von  $A_s$  nachgewiesen wird. Eine entsprechende Verände-

ung kann auftreten, wenn sich kein 18R-Martensit mehr bildet. Diese Hypothese kann ohne umfangreiche werkstoffkundliche und metallphysikalische Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich sind, nicht eindeutig verifiziert werden.

Einige Ergebnisse aus DSC-Messungen zeigten bei der Austenitbildung zwei in einander übergehende Peaks. Dies ist auf die nacheinander erfolgende Umwandlung von 18R- und 2H-Martensit in Austenit durch die unterschiedlichen Austenit-Starttemperaturen zurückzuführen und bestätigt das parallele Vorliegen beider Martensittypen, Abbildung 5.9. Bei der Martensitbildung konnte kein entsprechender Effekt nachgewiesen werden, da sich hier nur eine Gefügevariante, der Austenit, umwandelt. Bei fallender Temperatur beginnt zunächst die Bildung von 2H-Martensit. Wird die Martensit-Starttemperatur des 18R-Martensits unterschritten, beginnt *parallel* zur Bildung des 2H-Martensits die Bildung von 18R-Martensit. Bei weiter fallender Temperatur kann zusätzlich eine Martensit-Martensit-Umwandlung auftreten. Hier sind wahrscheinlich die Unterschiede der Wärmetönungen der einzelnen Umwandlungen so gering, dass sie anhand des DSC-Peaks nicht auseinander gehalten werden können.



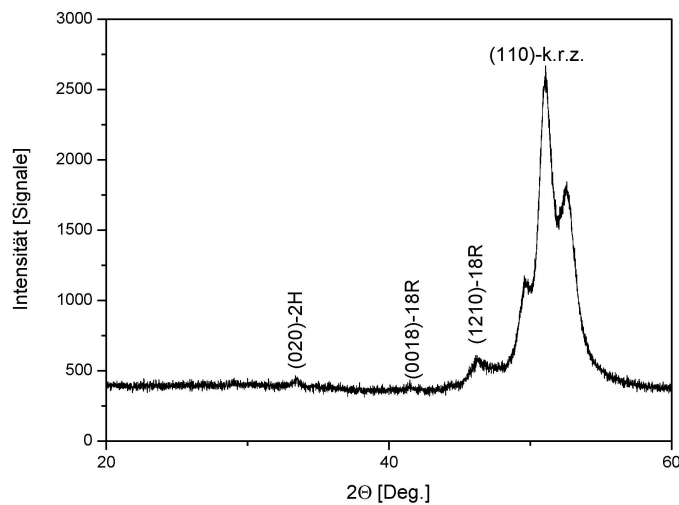
**Abbildung 5.9:** Doppelpeak in der DSC-Messung

83,6 Gew.-% Cu, 12,0 Gew.-% Al, 4,3 Gew.-% Mn,  $e/a = 1,48$

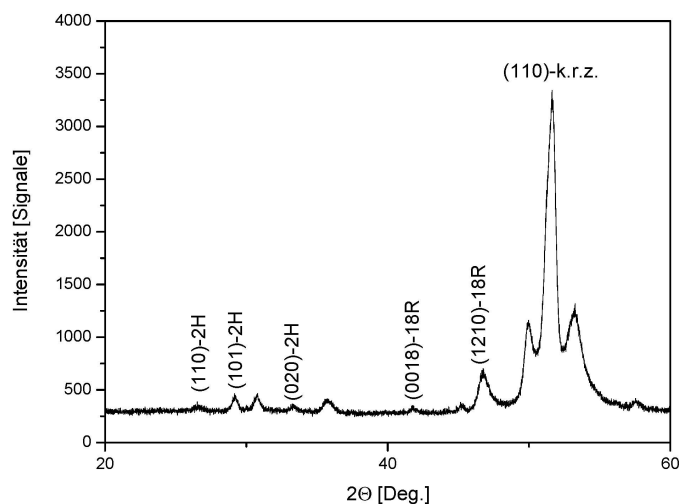
Zur Verifikation des parallelen Vorliegens zweier Martensittypen wurden im Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik Messungen mit dem Röntgendif-



fraktometer an einer Probe mit 83,5 Gew. - % Cu, 11,4 Gew. - % Al und 5,1 Gew. - % Mn und  $e/a = 1,46$  durchgeführt und die Lage der einzelnen Peaks mit Literaturangaben abgeglichen. Auf Grund fehlender Referenzdaten konnten dabei nicht alle Peaks eindeutig zugeordnet werden. Bedingt durch die chemische Zusammensetzung ist die untersuchte Probe bei Raumtemperatur größtenteils austenitisch, daher wurde ein krz - Peak hoher Intensität nachgewiesen. Daneben wurden zusätzlich sowohl Peaks von 18R- als auch von 2H- Martensit nachgewiesen, Abbildung 5.10. Genaue Angaben zur Durchführung der Messung sind [Mie2007] zu entnehmen.



**Abbildung 5.10:** Ergebnis einer röntgendiffraktometrischen Messung  
83,5 Gew. - % Cu, 11,4 Gew. - % Al, 5,1 Gew. - % Mn,  $e/a = 1,46$



**Abbildung 5.11:** Ergebnis einer röntgendiffraktometrischen Messung [Mie2007]  
84,5 Gew. - % Cu, 12,5 Gew. - % Al, 3,0 Gew. - % Mn,  $e/a = 1,50$

Der Schnittpunkt von  $M_s$  und  $A_s$  liegt bei ca. 11,6 Gew.-% Aluminium. Tabelle 5.3 ist für diesen Aluminiumgehalt eine Elektronenkonzentration von  $e/a = 1,47$  zu entnehmen. Der Verlauf von  $M_s$  verändert sich jedoch bereits bei einem Aluminiumgehalt von 11,4 Gew.-% und damit bei einer Elektronenkonzentration von  $e/a = 1,46$ . Diese Elektronenkonzentration entspricht den Angaben in der Literatur für den Wechsel bzw. den Beginn des Wechsels der Martensitstruktur. Auch bei einer Elektronenkonzentration von 1,50 wurden in einer Legierung mit 84,6 Gew.-% Cu, 12,5 Gew.-% Al und 2,9 Gew.-% Mn noch beide Martensittypen nachgewiesen, so dass der Übergangsbereich zwischen beiden Martensittypen vermutlich analog zu den Angaben in [Pra1995] sehr breit ist, Abbildung 5.11.

Die mit steigenden Aluminiumgehalten erfolgende Umkehr der Reihenfolge von  $M_s < A_s$  nach  $M_s > A_s$  verursacht eine Verringerung der Breite  $\Delta T$  der Temperaturhysterese der martensitischen Phasenumwandlung, Abbildung 2.5 auf Seite 11. Allerdings ist bei dieser Aussage zu beachten, dass hier  $M_s$  und  $A_s$  zweier unterschiedlicher Martensittypen verglichen werden. Das parallele Vorliegen beider Martensittypen kann jedoch hinsichtlich der Dämpfung eine größere Unabhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte des Materials und der Richtung der Temperaturveränderung verursachen.

Analog zu diesem Ergebnis wird in den Angaben zur Abhängigkeit von  $M_s$  vom Kupfergehalt in Ni-Ti-Cu-Legierungen beschrieben, dass die Temperaturhysterese bis zu einem Kupfergehalt von 8 at.-% schmaler wird und mit weiter steigendem Kupfergehalt konstant bleibt [Thi2005].

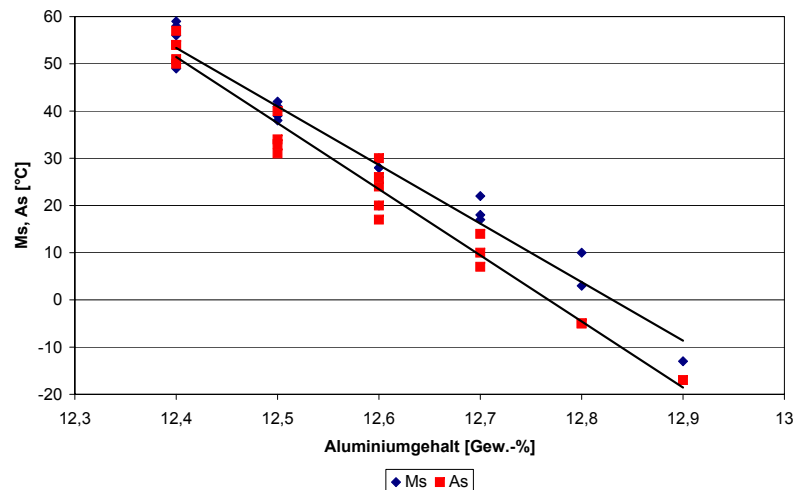
### 5.1.3 Legierungen mit 3,0 - 3,2 Gew.-% Mangan

Die in diesem Abschnitt untersuchten Legierungen mit 3,0 - 3,2 Gew.-% Mangan sind auf der Liquidusfläche in Abbildung 5.1 durch die dreieckigen Symbole dargestellt und weisen Aluminiumgehalte zwischen 12,1 Gew.-% und 12,9 Gew.-% auf. Die zugehörigen Analysen, Umwandlungstemperaturen und Elektronenkonzentrationen  $e/a$  sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.

**Tabelle 5.5:** chemische Zusammensetzungen,  $M_s$ ,  $A_s$  und  $e/a$  von Proben mit 3,0 - 3,2 Gew.-% Mangan, <sup>1</sup> = DSC - Messung

Cu [Gew. - %]	Al [Gew. - %]	Mn [Gew. - %]	$M_s$ [°C]	$A_s$ [°C]	$e/a$
84,5	12,4	3,1	58	57	1,50
84,4	12,4	3,2	50	50	1,50
84,5	12,4	3,1	49	51	1,50
84,4	12,4	3,2	56	54	1,50
84,3	12,5	3,2	42	33	1,50
84,4	12,5	3,1	41	40	1,50
84,3	12,5	3,2	39	31	1,50
84,4	12,5	3,1	38	34	1,50
84,2	12,6	3,2	26	24	1,50
84,3	12,6	3,1	20	20	1,50
84,2	12,6	3,2	30	26	1,50
84,3	12,6	3,1	28	30	1,50
84,3	12,6	3,1	28	17	1,50
84,1	12,7	3,2	17	7	1,51
84,1	12,7	3,2	22	14	1,51
84,2	12,7	3,1	18	10	1,51
84,0	12,8	3,2	10	-5	1,51
84,1	12,8	3,1	3	-5	1,51
84,0	12,9	3,1	-13 <sup>1</sup>	-17 <sup>1</sup>	1,52

Analog zu den vorherigen Untersuchungen verläuft  $A_s$  auch hier mit steigender Aluminiumkonzentration linear fallend.  $M_s$  liegt im gesamten untersuchten Zusammensetzungsbereich knapp oberhalb von  $A_s$ , beide Temperaturen verlaufen in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt annähernd parallel, Abbildung 5.12. Aus Tabelle 5.5 berechnet sich der Einfluss von Aluminium auf  $M_s$  zu  $-142 \text{ K/Gew. - \% Aluminium}$  und der Einfluss des Aluminiums auf  $A_s$  zu  $-148 \text{ K/Gew. - \% Aluminium}$ .



**Abbildung 5.12:** Einfluss des Aluminiumgehalts auf  $M_s$  und  $A_s$  an Proben mit 3,1 - 3,2 Gew. - % Mangan, Tabelle 5.5

Tabelle 5.6 zeigt Martensit-Starttemperaturen für Legierungen mit 3,0 - 3,2 Gew. - % Mangan aus Literaturangaben, die sich ausschließlich auf Legierungen mit einer Phasenumwandlung deutlich unterhalb  $0^\circ\text{C}$  beziehen. Zusätzlich ist die jeweilige Vorbehandlung der Proben angegeben. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 gemeinsam mit den eigenen Ergebnissen für  $M_s$  dargestellt.

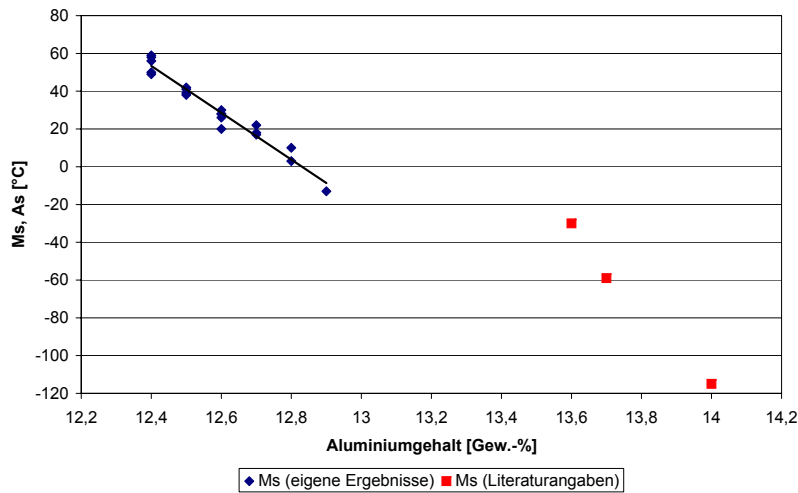
**Tabelle 5.6:** Literaturangaben zu  $M_s$  und  $A_s$  bei ca. 3,0 Gew. - % Mangan

(1):  $850^\circ\text{C}$ , Wasser

(2): keine Angabe,

(3):  $900^\circ\text{C}$  7 Tage, Probenherstellung,  $900^\circ\text{C}$  2 h, KOH + Eis

Quelle	Cu [Gew. - %]	Al [Gew. - %]	Mn [Gew. - %]	$M_s$ [°C]	$A_s$ [°C]
[Dut1991] (1)	83,3	13,7	3,0	-59	—
[Pra1995] (2)	82,9	14,0	3,1	-115	—
[Mat1985] (3)	83,2	13,6	3,2	-30	—



**Abbildung 5.13:** Einfluss des Aluminiumgehalts auf  $M_s$ , eigene Untersuchungen und Literaturangaben, Tabellen 5.3 und 5.6

Da die Martensit - Starttemperatur des 2H - Martensits höher ist als die entsprechende Temperatur des 18R - Martensits [Gui1992], ist zu vermuten, dass auch die Austenit - Starttemperatur entsprechend höher ist. In den Proben mit 3 Gew.-% Mangan ist — analog zu den Proben mit 5 Gew.-% Mangan und Aluminiumgehalten oberhalb 11,6 Gew.-% — die Martensit - Starttemperatur höher als die Austenit - Starttemperatur. Die Abhängigkeit der Austenit - Starttemperatur vom Aluminiumgehalt zeigt keinen Knickpunkt oder sonstigen Hinweis auf ein Ausbleiben der Bildung von 18R - Martensit. Dies deutet darauf hin, dass über den gesamten hier untersuchten Zusammensetzungsbereich bis zur maximalen untersuchten Elektronenkonzentration von  $e/a = 1,52$  beide Martensittypen nebeneinander vorliegen. Nachgewiesen wurden beide Martensittypen durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen an einer Probe mit  $e/a = 1,50$ . Das Ergebnis zeigt neben einem krz - Peak hoher Intensität sowohl Peaks des 18R- als auch Peaks des 2H - Martensits, Abbildung 5.11 [Mie2007]. Danilov und Likhachev nennen eine Obergrenze von  $e/a = 1,51$  für das parallele Vorliegen beider Martensittypen [Dan1988].

## 5.2 Einfluss von Mangan auf $M_s$ und $A_s$

Der Einfluss des Mangangehaltes auf die Umwandlungstemperaturen wurde nicht so umfangreich untersucht wie der Einfluss des Aluminiumgehalts. Dies liegt in erster Linie an der für diese Untersuchungen notwendigen Konstanz des Aluminiumgehalts, die durch den über die Zeit auftretenden Abbrand des Aluminiums nicht gewährleistet werden konnte. Daher wurde der Manganeinfluss aus einzelnen Ergebnissen von Proben mit gleichen Aluminiumgehalten und unterschiedlichen Mangangehalten berechnet, Tabelle 5.7.

**Tabelle 5.7:** Veränderung von  $M_s$  und  $A_s$  bei unterschiedlichen Mangangehalten und konstantem Aluminiumgehalt

6,7- 7,3 Gew. - % Mangan				
Cu [Gew. - %]	Al [Gew. - %]	Mn [Gew. - %]	$M_s$ [°C]	$A_s$ [°C]
82,5	10,8	6,7	12	31
82,3	10,8	6,9	-2	15
$\Delta$ Cu = -0,2	$\Delta$ Al = 0,0	$\Delta$ Mn = +0,2	$\Delta$ $M_s$ = -14	$\Delta$ $A_s$ = -16
82,6	10,4	7,0	42	59
82,3	10,4	7,3	19	31
$\Delta$ Cu = -0,3	$\Delta$ Al = 0,0	$\Delta$ Mn = +0,3	$\Delta$ $M_s$ = -23	$\Delta$ $A_s$ = -26
4,7- 5,3 Gew. - % Mangan				
Cu [Gew. - %]	Al [Gew. - %]	Mn [Gew. - %]	$M_s$ [°C]	$A_s$ [°C]
83,6	11,7	4,7	39	55
83,3	11,7	5,0	32	27
83,0	11,7	5,3	14	7
$\Delta$ Cu = -0,6	$\Delta$ Al = 0,0	$\Delta$ Mn = +0,6	$\Delta$ $M_s$ = -25	$\Delta$ $A_s$ = -48
2,8- 3,6 Gew. - % Mangan				
Cu [Gew. - %]	Al [Gew. - %]	Mn [Gew. - %]	$M_s$ [°C]	$A_s$ [°C]
84,7	12,5	2,8	65	63
84,4	12,5	3,1	41	40
$\Delta$ Cu = -0,3	$\Delta$ Al = 0,0	$\Delta$ Mn = +0,3	$\Delta$ $M_s$ = -24	$\Delta$ $A_s$ = -23
84,7	12,2	3,1	85	79
84,2	12,2	3,6	38	38
$\Delta$ Cu = -0,5	$\Delta$ Al = 0,0	$\Delta$ Mn = +0,5	$\Delta$ $M_s$ = -47	$\Delta$ $A_s$ = -41

Nach den Ergebnissen in Tabelle 5.7 sinkt die Austenit-Starttemperatur bei allen untersuchten Mangangehalten durch die Manganzugabe um durchschnittlich 81 K/Gew. - % Mangan. Dabei scheint der Einfluss des Mangans auf  $A_s$  bei Proben mit höheren Mangangehalten tendenziell etwas größer zu sein, als bei Proben mit niedrigen Mangangehalten. Durch fehlende Referenzdaten können diese Ergebnisse nicht anhand von Literaturangaben verifiziert werden. Der Einfluss von Mangan auf  $M_s$  unterscheidet sich bei den verschiedenen untersuchten Mangangehalten durch den Wechsel der Martensitstruktur, Tabelle 5.8.

**Tabelle 5.8:** Einfluss des Mangans auf  $M_s$  und  $A_s$ , gesamt

Mn [Gew. - %]	Al [Gew. - %]	$\Delta$ Mn [Gew. - %]	$\Delta M_s$ [K]	$\Delta M_s / 1 \text{ Gew. - \% Mn}$
6,7 - 7,3	10,8	+ 0,2	-14	-70
6,7 - 7,3	10,4	+ 0,3	-23	-77
4,7 - 5,3	11,7	+ 0,6	-25	-42
2,8 - 3,6	12,5	+ 0,3	-24	-80
2,8 - 3,6	12,2	+ 0,5	-47	-94
Mn [Gew. - %]	Al [Gew. - %]	$\Delta$ Mn [Gew. - %]	$\Delta A_s$ [K]	$\Delta A_s / 1 \text{ Gew. - \% Mn}$
6,7 - 7,3	10,8	+ 0,2	-16	-80
6,7 - 7,3	10,4	+ 0,3	-26	-87
4,7 - 5,3	11,7	+ 0,6	-48	-80
2,8 - 3,6	12,5	+ 0,3	-23	-77
2,8 - 3,6	12,2	+ 0,5	-41	-82

In den Proben mit ca. 7 Gew. - % Mangan sinkt  $M_s$  je zugegebenem Gewichtsprozent Mangan um 74 K. Dies bestätigt die Angaben von Zak et. al., die den Einfluss von Mangan auf  $M_s$  mit 80 K/Gew. - % angeben [Zak1995]. In diesem Zusammensetzungsbereich entsteht ausschließlich 18R-Martensit, so dass in diesen Proben der Einfluss von Mangan auf die Martensit-Starttemperatur von 18R-Martensit bestimmt wurde.

An den Proben mit ca. 5 Gew. - % Mangan wurde eine Verringerung der Martensit-Starttemperatur um lediglich 42 K/Gew. - % bestimmt. Dieses Ergebnis bestätigt Angaben von López del Castillo et. al., die für Mangan eine Verringerung von  $M_s$  um 44 K/Gew. - % angeben [Bla1989, Lop1987]. Diese Proben liegen mit einem Aluminiumgehalt von 11,7 Gew. - % am Beginn der Bildung von 2H-Martensit, so dass analog zur Aluminiumzugabe im Bereich zwischen 11,4 Gew. - % und 11,8 Gew. - %

Aluminium der Einfluss von Mangan auf eine gemischte Martensit - Starttemperatur beider Martensittypen gemessen wurde.

Die Proben mit ca. 3 Gew. - % Mangan weisen mit einer Verringerung der Martensit - Starttemperatur um ca. 87 K/Gew. - % Mangan den stärksten Einfluss der Manganzugabe auf. Für diesen Zusammensetzungsbereich sind keine Referenzangaben vorhanden. Bei den hier untersuchten Aluminiumgehalten wurde die Abhängigkeit der Martensit - Starttemperatur des 2H - Martensit vom Mangangehalt bestimmt.

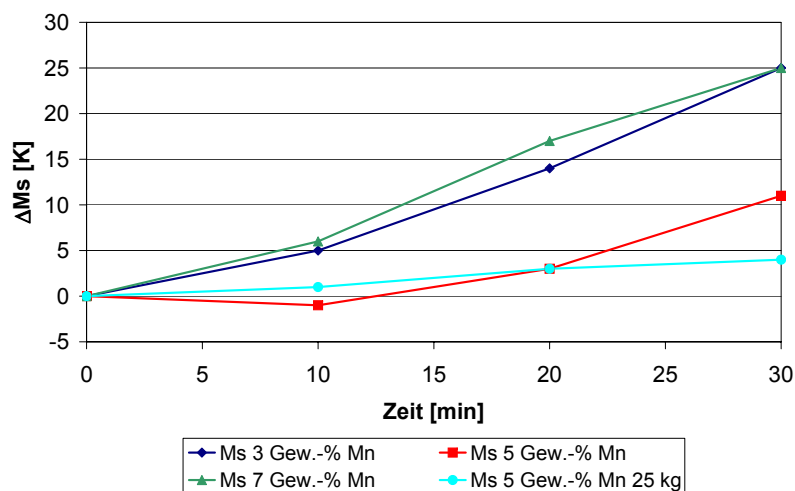
Wie bereits gezeigt wurde, wandelt bei der Austenitbildung zunächst der 18R - Martensit in Austenit um, der 2H - Martensit folgt bei höheren Temperaturen, daher zeigt  $A_s$  bei allen Probenzusammensetzungen ungefähr die gleiche Abhängigkeit vom Mangangehalt. Die Martensit - Starttemperaturen der unterschiedlichen Martensittypen zeigen diesen Ergebnissen zufolge eine unterschiedlich starke Abhängigkeit vom Mangangehalt. Dies gibt interessante Ansatzpunkte zur genauen Bestimmung der Einflüsse des Mangans auf die Umwandlungstemperaturen der unterschiedlichen Martensittypen in weiteren werkstoffkundlichen und metallphysikalischen Untersuchungen im Rahmen weiterer Projekte.



### 5.3 Einfluss des Abbrands der Legierungselemente

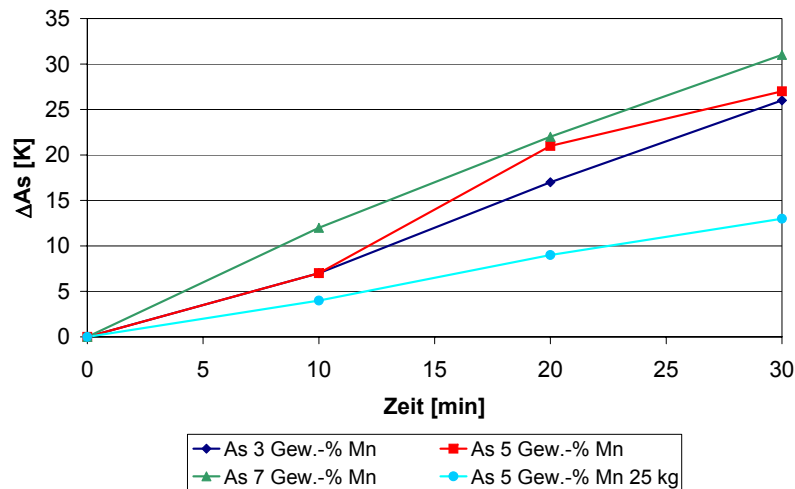
Der Abbrand von Elementen mit hoher Sauerstoffaffinität beim Schmelzen an Luft ist ein natürlicher Vorgang. Die Höhe des Abbrands hängt in erster Linie vom Oberfläche - Volumen - Verhältnis der Schmelze ab und ist daher an größeren Schmelzemengen geringer. In den hier untersuchten Cu - Al - Mn - Formgedächtnislegierungen brennt in erster Linie Aluminium aus der Schmelze ab, dessen Verlust durch die in Kapitel 5.1 dargestellte starke Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen vom Aluminiumgehalt besonders stark ins Gewicht fällt. Bedingt durch den hohen Einfluss des Aluminiums muss dieser Abbrand bei der gezielten Einstellung von  $M_s$ , deren Vorgehensweise in Kapitel 7 dargestellt ist, entsprechend der vorliegenden Schmelzemenge berücksichtigt werden.

Bei 1250 °C brennen aus Schmelzen mit einer Masse von 4 kg unabhängig vom Mangangehalt in einem Zeitraum von 30 Minuten ca. 0,2 Gew. - % Aluminium ab, dadurch steigt  $M_s$  um 25 K, Abbildung 5.14, und  $A_s$  um durchschnittlich 28 K an, Abbildung 5.15. Eine Ausnahme stellen hier lediglich Schmelzen mit 5 Gew. - % Mangan dar, an denen der Anstieg von  $M_s$  mit 11 K in 30 Minuten deutlich geringer ist. An Schmelzemengen von 25 kg mit 5 Gew. - % Mangan brennen bei 1250 °C in 30 Minuten ca. 0,1 Gew. - % Aluminium aus der Schmelze ab, dadurch steigt  $A_s$  um 13 K und  $M_s$  um 4 K. Dieser Abbrand pro Zeit ist bei gleicher Schmelzetemperatur gut reproduzierbar.



**Abbildung 5.14:** Einfluss des Abbrands auf  $M_s$  an Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung und Menge, Tabelle 5.9

Versuchszeit: 30 Minuten



**Abbildung 5.15:** Einfluss des Abbrands auf  $A_s$  an Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung und Menge, Tabelle 5.9  
Versuchszeit: 30 Minuten

Der geringere Anstieg von  $M_s$  an den Schmelzen mit 5 Gew.-% Mangan ist analog zu den Ergebnissen in Abschnitt 5.1 auf den in diesem Zusammensetzungsbereich erfolgenden Wechsel der Martensitstruktur zurückzuführen. Die Verschiebungen der Umwandlungstemperaturen durch den Aluminiumverlust gehen mit den in Kapitel 5.1 dargestellten Ergebnissen zum Einfluss des Aluminiums konform. In Tabelle 5.9 sind die chemischen Zusammensetzungen zu Beginn und Ende der Versuche, die zugehörigen Umwandlungstemperaturen sowie die Differenzen zwischen Beginn und Ende der jeweiligen Versuche zusammenfassend dargestellt.

Der Aluminiumabbrand ist an Schmelzen mit einer Masse von 25 kg nur etwa halb so groß, wie an den Schmelzen mit einer Masse von 4 kg. 4 kg-Schmelzen haben ein Volumen von ca. 0,6 Litern, ohne Berücksichtigung der Badüberhöhung eine Oberfläche von ca. 110 cm<sup>2</sup> und daher ein Oberfläche - Volumen - Verhältnis von  $0,183 \frac{1}{\text{cm}}$ . Das Oberfläche - Volumen - Verhältnis der 25 kg-Schmelzen ist mit  $0,080 \frac{1}{\text{cm}}$  (Volumen ca. 3,5 Litern, Oberfläche ca. 280 cm<sup>2</sup>) weniger als halb so groß. Zusätzlich nutzt die größere Schmelzemenge die Induktionsspule des Ofens besser aus, so dass eine geringere Badbewegung resultiert.

**Tabelle 5.9:** Abbranduntersuchungen von Proben mit unterschiedlichen Mangangehalten, chemische Zusammensetzungen,  $M_s$  und  $A_s$

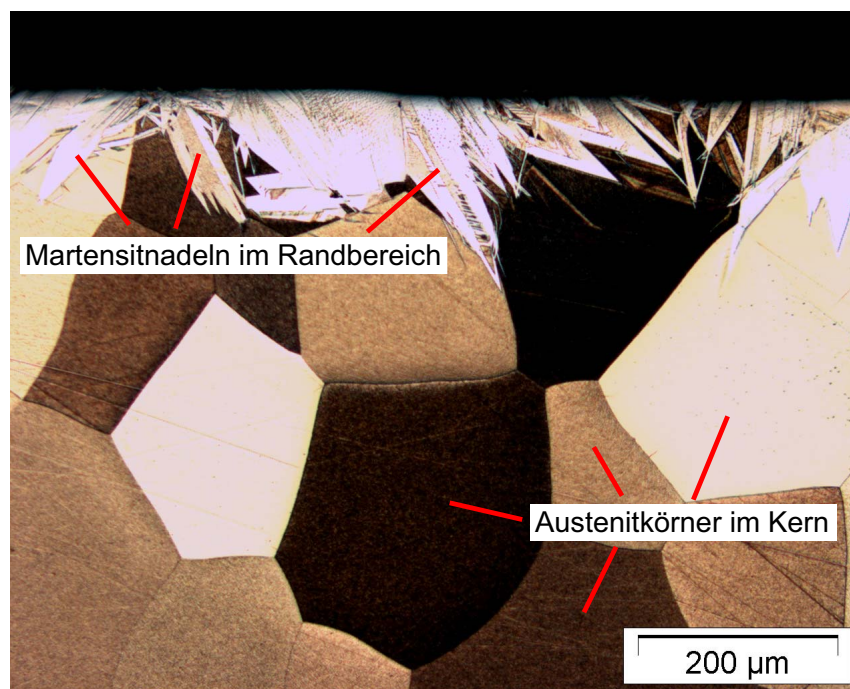
Mangangehalt	Cu [Gew. - %]	Al [Gew. - %]	Mn [Gew. - %]	$M_s$ [°C]	$A_s$ [°C]
3 Gew. - % (4 kg) Start	84,1	12,7	3,2	17	7
Ende (30 Minuten)	84,3	12,5	3,2	42	33
Differenz	+ 0,2	- 0,2	$\pm 0$	+ 25	+ 26
5 Gew. - % (4 kg) Start	83,2	11,7	5,1	26	14
Ende (30 Minuten)	83,4	11,5	5,1	37	41
Differenz	+ 0,2	- 0,2	$\pm 0$	+ 11	+ 27
7 Gew. - % (4 kg) Start	82,4	10,6	7,0	17	28
Ende (30 Minuten)	82,6	10,4	7,0	42	59
Differenz	+ 0,2	- 0,2	$\pm 0$	+ 25	+ 31
5 Gew. - % (25 kg) Start	83,1	11,8	5,1	31	5
Ende (30 Minuten)	83,2	11,7	5,1	35	18
Differenz	+ 0,1	- 0,1	$\pm 0$	+ 4	+ 13

Ein in der Industrie übliches Abdecken der Schmelzeoberfläche mit geeigneten Abdeckmitteln zum Schutz vor dem Zutritt von Luftsauerstoff ist bei den kleinen Schmelzemengen nicht möglich, da die Schmelzeoberfläche zur Entnahme der Proben und zur Korrekturzugabe der Legierungselemente zugänglich bleiben muss. Zusätzlich besteht durch die starke Badbewegung die Gefahr, das Abdeckmittel in die Schmelze einzurühren und somit die Proben zu verunreinigen. An Schmelzen im Industriemaßstab ist die Badbewegung wesentlich geringer, so dass die Schmelzen zumindest in den Warmhalteöfen mit Abdeckmitteln versehen werden können. Dadurch kann an großen Schmelzemengen ein Luftkontakt der Schmelze und der Abbrand von Aluminium praktisch ausgeschlossen werden.

## 5.4 Weitere Einflussfaktoren auf $M_s$ und $A_s$

### 5.4.1 Randschichtoxidation während der Glühbehandlung

Bei Glühung unter Luftzutritt nehmen die Drahtproben schon nach kurzer Zeit eine bräunliche bis schwarze Färbung an, die auf die Oxidation des Mangans in der Randschale zurückzuführen ist. Im Gegensatz zum Aluminium, welches vermutlich eine fest haftende Oxidschicht auf den Proben bildet, platzt das Manganoxid von den Proben ab und ermöglicht somit weiterem Mangan und Aluminium die Oxidation. Der während der Homogenisierungsglühung durch Oxidation auftretende Verlust von Mangan und Aluminium ist auch an Gefügebildern erkennbar, Abbildung 5.16. Die abgebildete Probe wurde 5 Minuten bei 850 °C an Luft geglüht und anschließend in Wasser abgeschreckt. Der Kern dieser Probe ist austenitisch, im Randbereich hat sich die Martensit - Starttemperatur durch den Mangan- und Aluminiumverlust zu höheren Temperaturen verschoben, so dass die Probe dort bei Raumtemperatur bereits ein martensitisches Gefüge aufweist.

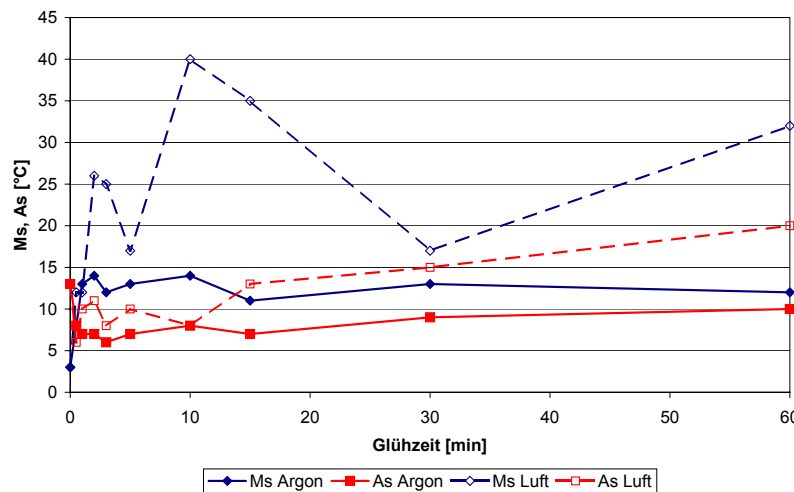


**Abbildung 5.16:** Gefüge einer Drahtprobe mit martensitischem Randbereich und austenitischem Kern nach 5 Minuten bei 850 °C (100x)  
82,9 Gew. - % Cu, 11,7 Gew. - % Al, 4,9 Gew. - % Mn, 0,50 Gew. - % Fe,  
0,025 Gew. - % B

**Tabelle 5.10:** Umwandlungstemperaturen von Drahtproben mit 2 mm Durchmesser nach unterschiedlichen Glühzeiten an Luft und im Argonstrom mit nachfolgender Abschreckung in Wasser

83,0 Gew. - % Cu, 11,7 Gew. - % Al, 5,3 Gew. - % Mn

Zustand	$M_s$ [°C], Ar	$A_s$ [°C], Ar	$M_s$ [°C], Luft	$A_s$ [°C], Luft
Gusszustand	3	13	3	13
850 °C, 30 s	8	8	12	6
850 °C, 60 s	13	7	12	10
850 °C, 120 s	14	7	26	11
850 °C, 180 s	12	4	25	8
850 °C, 300 s	13	7	17	10
850 °C, 600 s	14	8	40	8
850 °C, 1200 s	11	7	35	13
850 °C, 1800 s	13	9	17	15
850 °C, 3600 s	12	10	32	20



**Abbildung 5.17:** Einfluss unterschiedlich langer Glühzeiten an Luft und unter Argon auf  $M_s$  und  $A_s$  an Drahtproben mit 2 mm Durchmesser  
83,0 Gew. - % Cu, 11,7 Gew. - % Al, 5,3 Gew. - % Mn

Die bei höheren Temperaturen erfolgende Bildung von Martensit in der Randschale und die damit verbundenen akustischen Emissionen werden durch die empfindliche Messmethode registriert. Dadurch wird bei der Messung die Martensit-Starttemperatur im Probenrand, jedoch nicht die entsprechende Temperatur in

der Probenmitte bestimmt. An Luft geglühte Proben zeigen daher starke Schwankungen der Martensit-Starttemperatur, so dass die in Tabelle 5.10 und Abbildung 5.17 gezeigten Fehlmessungen entstehen.

Die Austenit-Starttemperatur steigt durch den Manganverlust in der Randschale ebenfalls an, während der Messung wird jedoch zuerst die Austenitbildung im Kernbereich der Probe nachgewiesen, in dem sich die Gehalte von Mangan und Aluminium erst nach langer Glühzeit durch Diffusion verändern. Daher wird ein Anstieg von  $A_s$  erst nach längeren Glühzeiten festgestellt.

Zur Vermeidung von Fehlmessungen durch die Oxidation wurde die Homogenisierung der Drahtproben in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Bei der Homogenisierung unter Argon tritt eine deutlich geringere Verfärbung der Proben und damit auch ein geringerer Verlust von Mangan durch Oxidation auf. In entsprechend geglühten Proben bleiben  $M_s$  und  $A_s$  ab einer Glühzeit von 60 Sekunden mit zunehmender Glühzeit mit geringen Schwankungen konstant.

### 5.4.2 Einfluss der Korngröße auf $M_s$ und $A_s$

#### Drahtproben

Die Homogenisierungsglühung der Drahtproben bei 850 °C führte nach unterschiedlichen Zeiten zu verschiedenen mittleren Korndurchmessern. Das Kornwachstum während der Glühbehandlung ist auf die damit verbundene Verringerung der Korngrenzenflächen und die damit verbundene Verringerung der Korngrenzenenergie zurückzuführen [Scu2005]. Das zwischen den einzelnen Zusammensetzungen teilweise deutlich unterschiedliche Kornwachstum ist wahrscheinlich durch Seigerungen und Inhomogenitäten begründet, die die Korngröße unterschiedlich beeinflussen, Tabelle 5.11.

Bei allen Probenzusammensetzungen verändern sich die Martensit- und Austenit-Starttemperatur im Vergleich zum Gusszustand durch die Homogenisierung. Die Martensit-Starttemperatur der Proben mit 3 Gew.-% bzw. 5 Gew.-% Mangan ist nach der Homogenisierung höher als im Gusszustand. Im Gegensatz dazu ist die Martensit-Starttemperatur in den Proben mit 7 Gew.-% Mangan, die Austenit-Starttemperatur bei allen Probenzusammensetzungen nach der Homogenisierung niedriger als im Gusszustand. Oberhalb einer Glühzeit von 60 Sekunden stimmen die Umwandlungstemperaturen innerhalb der einzelnen Versuchsreihen jeweils mit geringen Schwankungen gut überein, Abbildung 5.18.

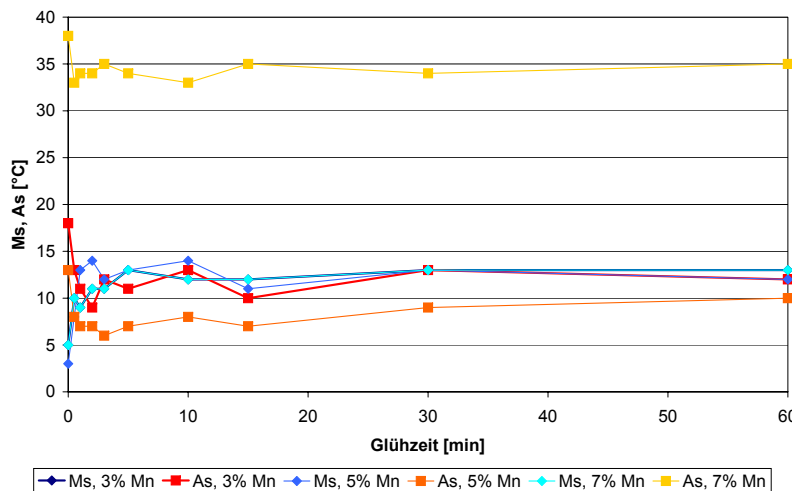
**Tabelle 5.11:** Umwandlungstemperaturen und mittlere Korndurchmesser von Proben im Gusszustand und nach unterschiedlichen Glühzeiten bei 850 °C mit nachfolgender Abschreckung in Wasser

Reihe 1: 84,2 Gew. - % Cu, 12,7 Gew. - % Al, 3,1 Gew. - % Mn

Reihe 2: 83,0 Gew. - % Cu, 11,7 Gew. - % Al, 5,3 Gew. - % Mn

Reihe 3: 82,3 Gew. - % Cu, 10,7 Gew. - % Al, 7,0 Gew. - % Mn

Zustand	Reihe 1 $M_s$ , $A_s$ [°C], d [ $\mu\text{m}$ ]			Reihe 2 $M_s$ , $A_s$ [°C], d [ $\mu\text{m}$ ]			Reihe 3 $M_s$ , $A_s$ [°C], d [ $\mu\text{m}$ ]		
	$M_s$	$A_s$	d	$M_s$	$A_s$	d	$M_s$	$A_s$	d
Gusszustand	5	18	190	3	13	130	19	38	210
850 °C, 30 s	10	13	170	8	8	230	9	31	180
850 °C, 60 s	7	11	190	13	7	190	7	34	210
850 °C, 120 s	11	9	170	14	7	200	8	34	270
850 °C, 180 s	11	12	270	12	4	210	8	35	220
850 °C, 300 s	13	11	310	13	7	420	9	34	280
850 °C, 600 s	12	13	420	14	8	630	9	33	310
850 °C, 1200 s	12	10	320	11	7	820	10	35	360
850 °C, 1800 s	13	13	330	13	9	690	10	34	300
850 °C, 3600 s	13	12	360	12	10	700	9	35	350



**Abbildung 5.18:** Einfluss unterschiedlich langer Glühzeiten auf  $M_s$  und  $A_s$  an Drahtproben mit 2 mm Durchmesser

3 Gew. - % Mn: 84,2 Gew. - % Cu, 12,7 Gew. - % Al, 3,1 Gew. - % Mn

5 Gew. - % Mn: 83,0 Gew. - % Cu, 11,7 Gew. - % Al, 5,3 Gew. - % Mn

7 Gew. - % Mn: 82,3 Gew. - % Cu, 10,7 Gew. - % Al, 7,0 Gew. - % Mn

Die unterschiedliche Verschiebung der Umwandlungstemperaturen ausgehend vom Gusszustand kann analog zu den vorher dargestellten Ergebnissen durch die Bildung von 2H - Martensit mit höherer Martensit - Starttemperatur in den Proben mit 3 Gew. - % und 5 Gew. - % Mangan erklärt werden. Im Gusszustand verschwimmen die Unterschiede zwischen den Martensit - Starttemperaturen der einzelnen Martensittypen durch den Einfluss von Seigerungen und Inhomogenitäten. Die Homogenisierung bewirkt eine Vergleichmäßigung der chemischen Zusammensetzung über den gesamten Querschnitt der Proben, die zum Beispiel auch in der DSC - Messung in Abbildung 5.9 auf Seite 66 zu einer Verbesserung der Erkennbarkeit der Umwandlungspeaks der beiden Martensittypen führt.

Dadurch verschiebt sich  $M_s$  an den Proben mit 2H - Martensit zu höheren und an den Proben mit 18R - Martensit zu niedrigeren Temperaturen. Die Austenitbildung ist davon nicht betroffen, da sich in jedem Fall der 18R - Martensit zuerst umwandelt, vgl. Abbildung 5.8. Nach der Homogenisierung können  $M_s$  und  $A_s$  exakt und reproduzierbar bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden die Drahtproben vor der Messung von  $M_s$  und  $A_s$  für 90 Sekunden bei 850 °C im Argonstrom homogenisiert und nachfolgend in Wasser abgeschreckt.

### **Gussproben**

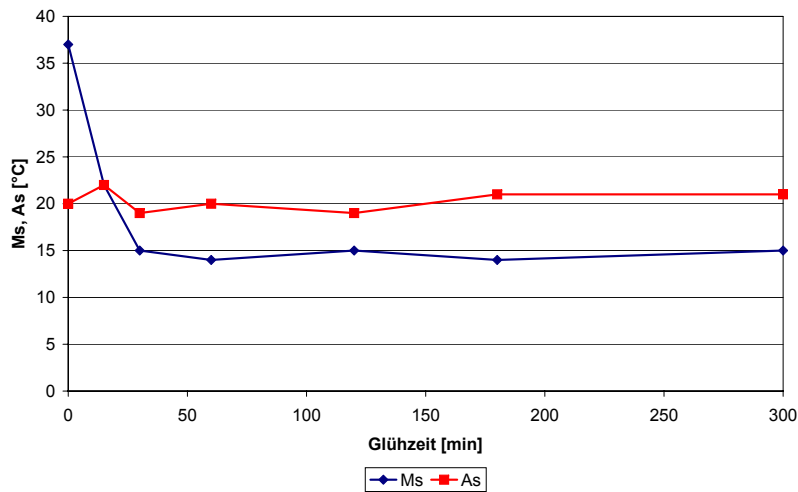
Die Gussproben wurden aus derselben Schmelze hergestellt, aus der auch die Drahtproben der Reihe 2 im vorhergehenden Abschnitt hergestellt wurden. Auch in diesen Proben trat durch die Glühbehandlung ein Kornwachstum auf, welches auf die damit verbundene Verringerung der Korngrenzenenergie zurückzuführen ist. Die mittleren Korndurchmesser der Proben nehmen mit steigender Glühzeit mit einer Ausnahme stetig zu, Tabelle 5.12.

In den Gussproben sinkt die Martensit - Starttemperatur durch die Homogenisierung im Vergleich zum Gusszustand deutlich ab. Ab einer Homogenisierungszeit von mindestens 30 Minuten bei 850 °C wird  $M_s$  gleichbleibend bei ca. 15 °C gemessen und bleibt damit zwischen mittleren Korndurchmessern von 490  $\mu\text{m}$  und 1000  $\mu\text{m}$  annähernd konstant, Abbildung 5.19. Die Austenit - Starttemperatur beträgt bei allen Proben ca. 20 °C. Die Veränderung der Martensit - Starttemperatur ist auf die Auflösung von Seigerungen, Sekundärphasen und sonstigen Inhomogenitäten zurückzuführen, die diesen Ergebnissen zufolge an Gussproben mit 12 mm Durchmesser nach 30 Minuten erfolgt ist (vgl. Abschnitt 5.4.3).



**Tabelle 5.12:** mittlerer Korndurchmesser  $d$  und Umwandlungstemperaturen nicht korngefeinter Proben im Gusszustand und nach unterschiedlichen Glühzeiten bei  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit nachfolgender Abschreckung in Wasser  
83,0 Gew. - % Cu, 11,7 Gew. - % Al, 5,3 Gew. - % Mn

Glühzeit [min]	$M_s$ AE [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$A_s$ AE [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$d$ [ $\mu\text{m}$ ]
Gusszustand	37	20	330
15	22	22	550
30	15	18	490
60	14	20	790
120	15	18	980
180	14	21	790
300	15	21	1000



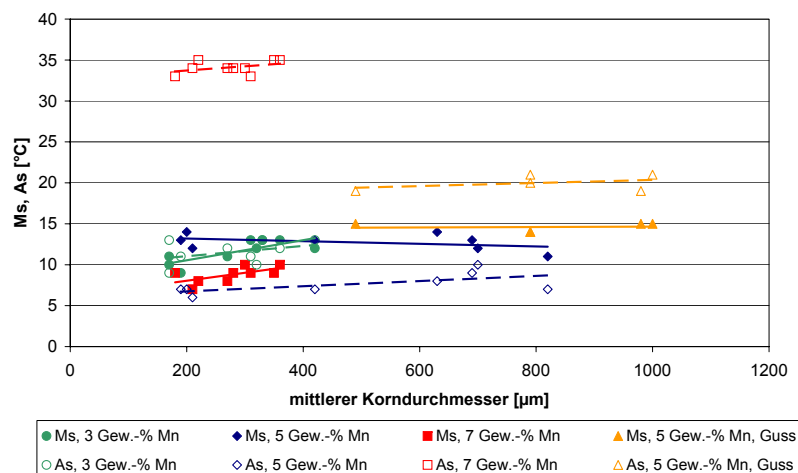
**Abbildung 5.19:** Einfluss unterschiedlich langer Glühzeiten auf  $M_s$  und  $A_s$  an gegossenen Proben mit 12 mm Durchmesser  
83,0 Gew. - % Cu, 11,7 Gew. - % Al, 5,3 Gew. - % Mn

Im Vergleich zu den Drahtproben aus Reihe 2 in Tabelle 5.11 liegen die Martensit - Starttemperaturen um ca. 2 K und die Austenit - Starttemperaturen um ca. 13 K höher. Dies ist auf den Abbrand von Aluminium in der Zeit zwischen Entnahme der Drahtproben und Herstellung der Gussproben zurückzuführen.

## Fazit

Die Unterschiede zwischen den gemessenen Umwandlungstemperaturen in den einzelnen Versuchsreihen sind nach einer Mindestglühzeit von 60 Sekunden (Drahtproben) bzw. 30 Minuten (Gussproben) durchweg sehr klein. Sie betragen nur 1 - 3 K und liegen daher wahrscheinlich im Rahmen der Messgenauigkeit der Bestimmung der Umwandlungstemperaturen. Die Proben der einzelnen Versuchsreihen wurden vor der Untersuchung randomisiert, da die einzelnen Proben verfahrensbedingt nacheinander hergestellt wurden und somit die Umwandlungstemperaturen durch den Abbrand von Aluminium aus der Schmelze von der ersten zur letzten Probe leicht ansteigen können (vgl. Abschnitt 5.3).

In Abhängigkeit vom mittleren Korndurchmesser ergibt sich für alle untersuchten Probenzusammensetzungen tendenziell eine Steigerung von  $A_s$  mit steigenden mittleren Korndurchmessern. Auch  $M_s$  zeigt für Proben mit 3 Gew.-% und 7 Gew.-% Mangan eine steigende Tendenz. An Drahtproben mit 5 Gew.-% Mangan fällt  $M_s$  mit steigenden mittleren Korndurchmessern leicht ab, an den Gussproben wird  $M_s$  nicht beeinflusst, Abbildung 5.20.



**Abbildung 5.20:**  $M_s$  und  $A_s$  in Abhängigkeit vom mittleren Korndurchmesser an Drahtproben mit 2 mm Durchmesser

3 Gew.-% Mn: 84,2 Gew.-% Cu, 12,7 Gew.-% Al, 3,1 Gew.-% Mn

5 Gew.-% Mn: 83,0 Gew.-% Cu, 11,7 Gew.-% Al, 5,3 Gew.-% Mn

7 Gew.-% Mn: 82,3 Gew.-% Cu, 10,7 Gew.-% Al, 7,0 Gew.-% Mn

Die in Abbildung 5.20 gezeigten Tendenzen sind durchweg sehr gering und gehen eher auf kleine Unterschiede in der Zusammensetzung und evtl. auch auf geringe

Manganverluste während der Glühbehandlung zurück, als auf eine Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen von der Korngröße. Daher wird anhand dieser Ergebnisse davon ausgegangen, dass die Korngröße im untersuchten Korngrößenbereich keinen Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen hat. Dieses Ergebnis entspricht den Angaben von C. López del Castillo et al., die bei Korngrößen zwischen  $120\ \mu\text{m}$  und  $500\ \mu\text{m}$  keine Veränderung der Umwandlungstemperaturen mit steigendem mittlerem Korndurchmesser feststellen konnten [Lop1987].

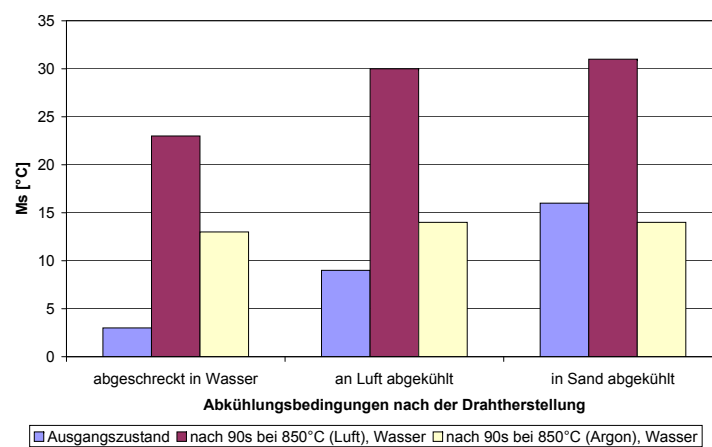
### 5.4.3 Einfluss der Abkühlungsbedingungen auf $M_s$ und $A_s$

Bei langsamer Abkühlung der Proben nach dem Guss oder nach der Homogenisierung können sich durch unvollständige Unterdrückung der Bildung der Gleichgewichtsphasen aus der  $\beta$ -Phase weitere Phasen bilden. Durch die damit erfolgende Veränderung der Zusammensetzung der Matrix verschieben sich die Umwandlungstemperaturen bei Bildung von  $\alpha$ -Phase zu niedrigeren und bei Bildung von  $\gamma$ -Phase zu höheren Temperaturen (vgl. Abschnitt 2.1). Durch eine hohe Abkühlungsgeschwindigkeit werden Leerstellen und zwangsgelöste Mischkristallatome in das Kristallgitter eingebracht. Die dadurch entstehenden Gitterverzerrungen erhöhen die Aktivierungsenergie, d. h. die notwendige Unterkühlung, zur Bildung von Martensit, und verschieben so die Martensit-Starttemperaturen zu niedrigeren Temperaturen.

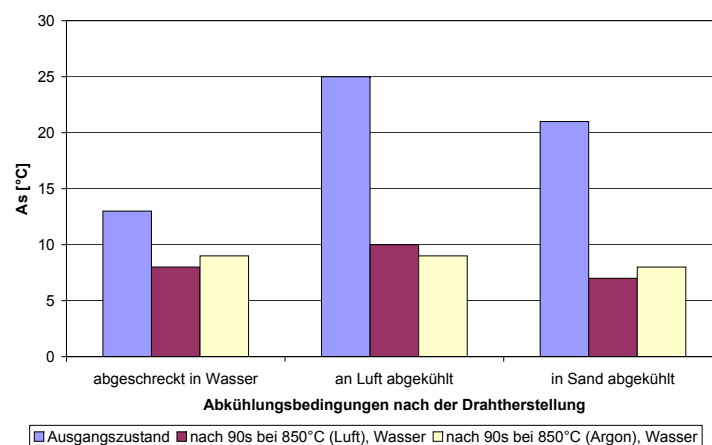
Die unterschiedlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten verursachen deutliche Unterschiede zwischen den Umwandlungstemperaturen in Kokille abgekühlter Gussproben und abgeschreckter Drahtproben mit gleicher Zusammensetzung (Tabellen 5.12 und 5.11). Daher wurden die Einflüsse der Abkühlungsgeschwindigkeit nach der Entnahme der Drahtproben aus der Schmelze auf  $M_s$  und  $A_s$  gezielt untersucht, Tabelle 5.13.

Vor der Wärmebehandlung unterscheiden sich  $M_s$  und  $A_s$  sowohl von Drahtprobe zu Drahtprobe als auch zwischen den unterschiedlichen Abkühlungsbedingungen. Auch  $A_s$  zeigt entsprechende Schwankungen zwischen den Einzelwerten und in den unterschiedlichen Zuständen, zeigt aber nach der Luftkühlung höhere Werte als nach der Sandkühlung. Die Ergebnisse bestätigen Angaben von Guilemany und Peregrin, die in ähnlichen Untersuchungen entsprechende Unterschiede von  $M_s$  und  $A_s$  zwischen luftgeköhlten und abgeschreckten Proben nachwiesen [Gui1992]. Diese Unterschiede werden dort auf die höhere gespeicherte elastische Energie in abgeschreckten Proben zurückgeführt.

Nach der Homogenisierung der Drahtproben unter Argon mit nachfolgender Wasserabschreckung, die einer Vereinheitlichung der Abkühlungsbedingungen entspricht, stimmen  $M_s$  bzw.  $A_s$  untereinander jeweils gut überein, Abbildungen 5.21 ( $M_s$ ) und 5.22 ( $A_s$ ). Nach der Glühung der Drahtproben an Luft hingegen (in Tabelle 5.13 nicht aufgeführt), werden durch die Randschichtoxidation (Abschnitt 5.4.1) nicht reproduzierbare, deutlich höhere Martensit - Starttemperaturen gemessen. Die Martensit - Starttemperatur der Gussprobe entspricht nach Homogenisierung und Abschreckung den an den entsprechend behandelten Drahtproben gemessenen Temperaturen, Tabelle 5.13.



**Abbildung 5.21:** Einfluss der Abkühlungsbedingungen auf  $M_s$  für Proben in verschiedenen Ausgangszuständen und nach verschiedenen Behandlungen  
83,0 Gew. - % Cu, 11,7 Gew. - % Al, 5,3 Gew. - % Mn



**Abbildung 5.22:** Einfluss der Abkühlungsbedingungen auf  $A_s$  für Proben in verschiedenen Ausgangszuständen und nach verschiedenen Behandlungen  
83,0 Gew. - % Cu, 11,7 Gew. - % Al, 5,3 Gew. - % Mn

**Tabelle 5.13:** Umwandlungstemperaturen von Proben mit unterschiedlichen Abkühlungsbedingungen im Gusszustand und nach Homogenisierung mit nachfolgender Abschreckung in Wasser

83,0 Gew. - % Cu, 11,7 Gew. - % Al, 5,3 Gew. - % Mn

Probe	Behandlung	$M_s$ [°C]	$A_s$ [°C]	$\varnothing d$ [ $\mu\text{m}$ ]
Gusszustand				
Draht 1	abgeschreckt	5	14	170
Draht 2	abgeschreckt	1	11	
Draht 3	abgeschreckt	3	15	
Draht 4	Luftkühlung	7	28	90
Draht 5	Luftkühlung	5	26	
Draht 6	Luftkühlung	12	22	
Draht 7	Sandkühlung	16	19	90
Draht 8	Sandkühlung	21	19	
Draht 9	Sandkühlung	14	18	
Gussprobe	Abkühlung in Kokille	37	20	330
nach Homogenisierung				
Draht 1	850 °C, 90 s, abgeschreckt	16	11	260
Draht 2	850 °C, 90 s, abgeschreckt	12	10	
Draht 3	850 °C, 90 s, abgeschreckt	14	8	
Draht 4	850 °C, 90 s, abgeschreckt	12	10	200
Draht 5	850 °C, 90 s, abgeschreckt	16	10	
Draht 6	850 °C, 90 s, abgeschreckt	14	10	
Draht 7	850 °C, 90 s, abgeschreckt	16	10	230
Draht 8	850 °C, 90 s, abgeschreckt	16	9	
Draht 9	850 °C, 90 s, abgeschreckt	14	9	
Gussprobe	850 °C, 30 min, abgeschreckt	15	19	490

Im Gusszustand ist die Martensit - Starttemperatur der Gussprobe zwischen 20 K und 34 K höher als in den Drahtproben. Dies ist vermutlich auf die Bildung von  $\gamma$ -Phase zurückzuführen, durch die die Matrix an Aluminium verarmt (vgl. Abbildungen 2.1 auf Seite 6 und 2.2 auf Seite 6) und die Umwandlungstemperaturen ansteigen. Zwischen der Entnahme der Drahtproben und der Herstellung der Gussproben lag ein Zeitraum von ca. 10 Minuten, daher ist die in der Gussprobe um 10 K höher liegende Austenit - Starttemperatur auf den über die Zeit auftretenden

Abbrand des Aluminiums aus der Schmelze zurückzuführen, vgl. Abschnitt 5.3.

Die Umwandlungstemperaturen von Gussstücken und aus der Schmelze entnommenen Drahtproben stimmen für die hier untersuchten einfachen Geometrien genau dann gut überein, wenn die Proben bei 850 °C homogenisiert und nachfolgend in Wasser abgeschreckt werden. Dadurch werden Seigerungen aufgelöst und die eutektoide Reaktion unterdrückt. Daher wurden die Proben nach der gezielten Einstellung von  $M_s$  (Kapitel 7) entsprechend behandelt.

Bei komplizierteren Gussgeometrien können sich weitere Einflussfaktoren ergeben, die sich durch eine Veränderung der Umwandlungstemperaturen auswirken. Daher sollten die Zusammenhänge zwischen Drahtproben und Gussstücken für verschiedene Gussgeometrien jeweils überprüft und für reproduzierbare Einflüsse Korrekturfaktoren bestimmt werden, die bei der Einstellung der Umwandlungstemperaturen entsprechend beachtet werden.

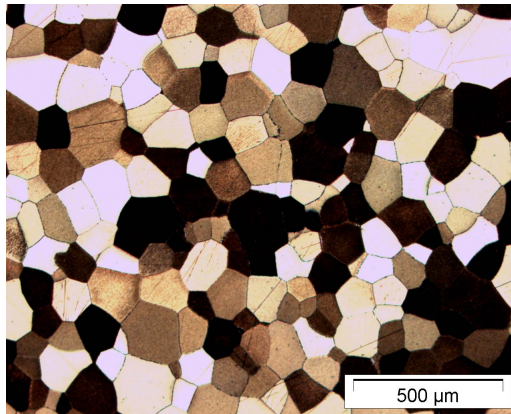
Ohne Wärmebehandlung verursachen die Seigerungen an größeren Gussstücken Unterschiede in den chemischen Zusammensetzungen zwischen Rand und Mitte. Durch die empfindliche Reaktion der Umwandlungstemperaturen auf kleine Veränderungen der chemischen Zusammensetzung folgt daraus eine breitere Streuung von  $M_s$  und  $A_s$  zwischen Rand und Mitte des Gussstückes. Daraus ergibt sich der Vorteil, dass über die Dicke des Gussstückes unterschiedliche Bereiche mit jeweils hoher Dämpfung für einzelne Temperaturbereiche entstehen. Bei richtiger Anwendung kann daraus ein Vorteil für die Anwendung entstehen und auf die kostenintensive Wärmebehandlung verzichtet werden.

# Kapitel 6

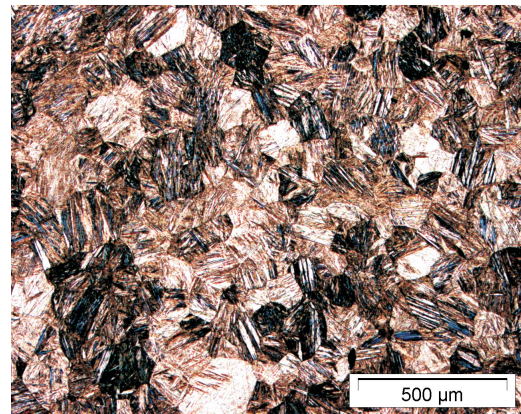
## Kornfeinung von Cu - Al - Mn - Legierungen

Cu - Al - Mn - Legierungen erstarren von Natur aus endogen - breiartig und liefern ein Gefüge mit annähernd globulitisch ausgebildeten Körnern. Dieses wurde sowohl im Kokillenguss in vorgeheizten Stahlkokillen an zylindrischen Gussstücken mit bis zu 21 mm Durchmesser, als auch im Sandguss an rechteckigen Gussstücken mit einer Kantenlänge von 27 mm · 55 mm und zylindrischen Gussstücken mit Durchmessern von 15 mm und 42 mm nachgewiesen, Abbildung 6.1. Speziell bei langsamer Abkühlung im Sandguss entstehen vergleichsweise große Körner mit Durchmessern bis in den Millimeterbereich, die sich durch ihre Größe negativ auf die Eigenschaften des Gefüges auswirken können. Zusätzlich hat sich an diesen Proben durch die langsame Abkühlung  $\gamma$ -Phase gebildet, die in Form der grau - schwarzen Ausscheidungen erkennbar ist.

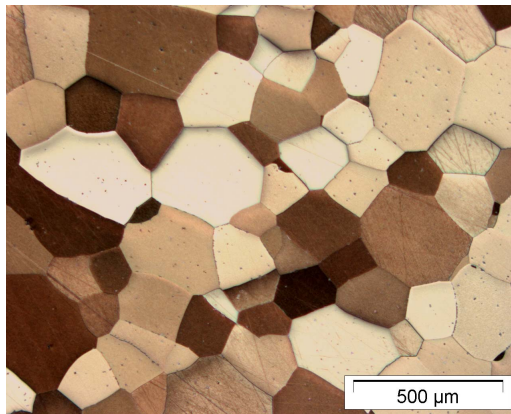
Zur Erlangung gleich bleibend guter mechanischer Eigenschaften wie hohe Festigkeit und hohe Duktilität über den Querschnitt eines Gussstückes aus den entsprechenden Legierungen kann es notwendig sein, eine Kornfeinung durchzuführen. In den nachfolgenden Abschnitten sind die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Einflüssen verschiedener Elemente und Elementkombinationen auf die Korngröße dargestellt. Referenzzustand ist eine ungefeinte Schmelze mit einer Zusammensetzung von 83,2 Gew.-% Cu, 11,9 Gew.-% Al und 4,9 Gew.-% Mn, deren Gefüge einen mittleren Korndurchmesser von 260  $\mu\text{m}$  aufweist, Abbildung 6.1 (c).



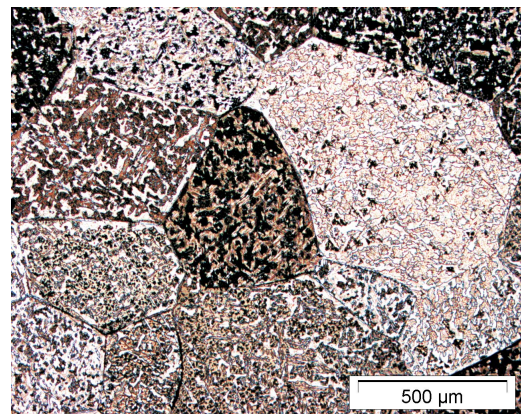
(a) Kokille, Ø 10 mm,  $d = 130 \mu\text{m}$ , (50x)



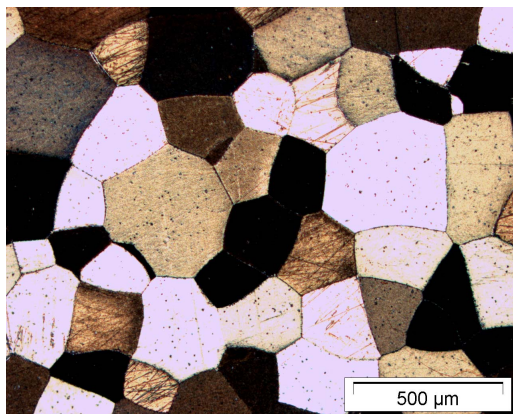
(b) Sand, Ø 15 mm,  $d = 240 \mu\text{m}$ , (50x)



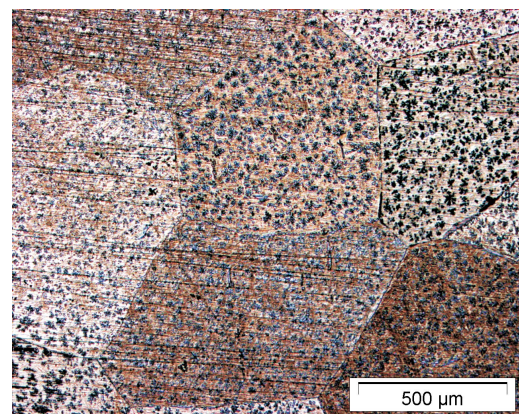
(c) Kokille, Ø 15 mm,  $d = 260 \mu\text{m}$ , (50x)



(d) Sand, Kantenlänge 27 mm · 55 mm,  $d = 560 \mu\text{m}$ , (25x)



(e) Kokille, Ø 22 mm,  $d = 290 \mu\text{m}$ , (50x)



(f) Sand, Ø 42 mm,  $d = 880 \mu\text{m}$ , (25x)

**Abbildung 6.1:** Gefüge von Gussproben aus Kokillen- und Sandguss

(a), (c), (d): 83,2 Gew.-% Cu, 11,9 Gew.-% Al, 4,9 Gew.-% Mn

(b): 84,0 Gew.-% Cu, 11,3 Gew.-% Al, 4,7 Gew.-% Mn

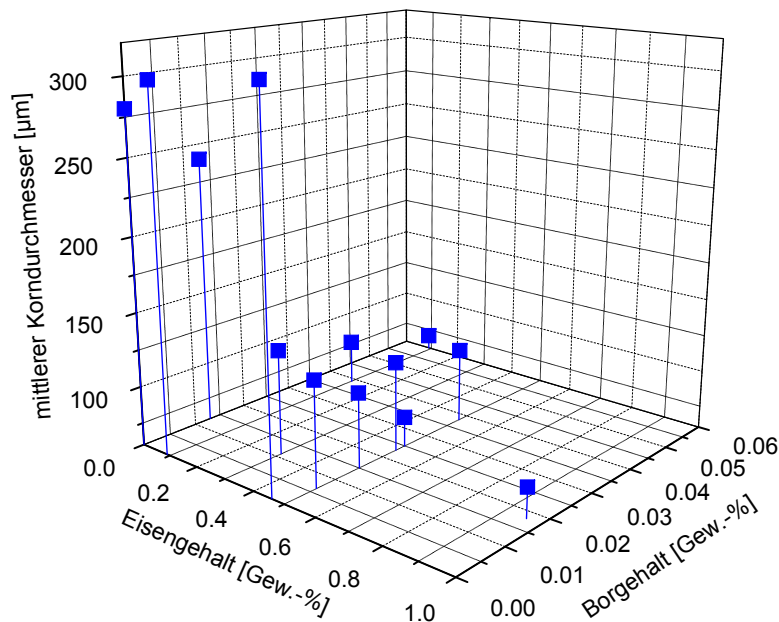
(d): 83,1 Gew.-% Cu, 11,9 Gew.-% Al, 5,0 Gew.-% Mn

(e): 82,9 Gew.-% Cu, 12,0 Gew.-% Al, 5,1 Gew.-% Mn



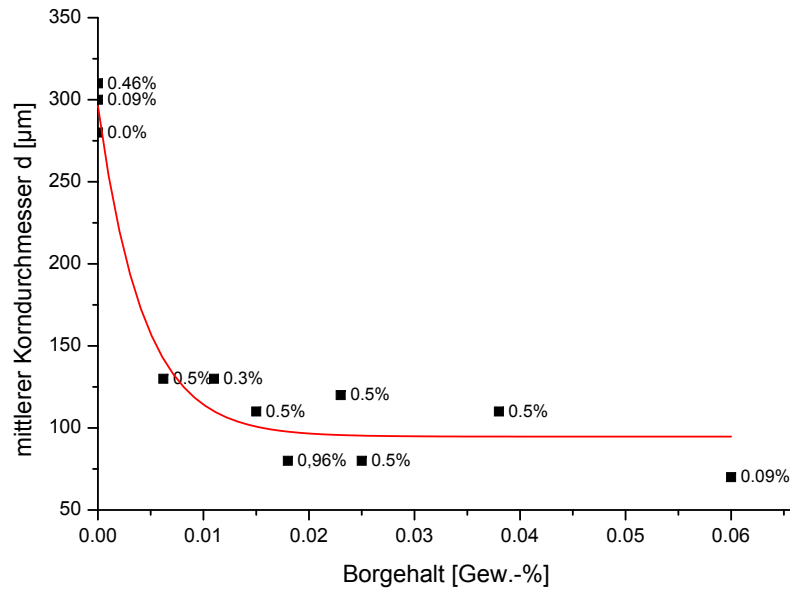
## 6.1 Zusatz von Eisen und Bor

Die alleinige Zugabe von Eisen hat keinen kornfeinenden Effekt. Auch die alleinige Zugabe von Bor verursacht keine signifikante Verringerung des mittleren Korndurchmessers. Der gemeinsame Zusatz von Eisen und Bor zu Cu-Al-Mn-Legierungen führt dagegen sowohl im Kokillenguss als auch im Sandguss zu einer signifikanten Verringerung des mittleren Korndurchmessers im Vergleich zum Ausgangszustand. Dabei führt beispielsweise die Zugabe von 0,3 Gew.-% Eisen und 0,011 Gew.-% B zu einem mittleren Korndurchmesser von  $130\text{ }\mu\text{m}$ , die Zugabe von 0,9 Gew.-% Eisen und 0,018 Gew.-% Bor zu einem mittleren Korndurchmesser von  $80\text{ }\mu\text{m}$ , Abbildung 6.2. Durch die Kornfeinung wird über den gesamten Probenquerschnitt eine homogene Korngrößenverteilung erreicht.

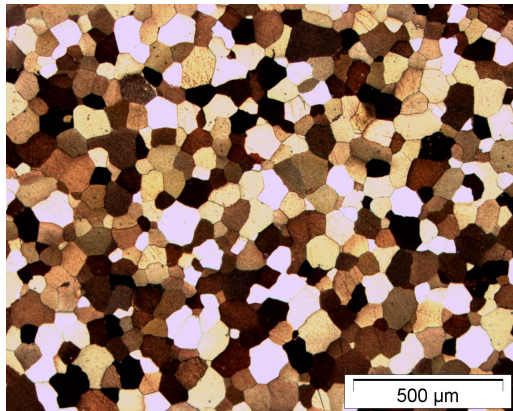


**Abbildung 6.2:** Auswirkungen des Bor- und Eisengehalts auf den mittleren Korndurchmesser

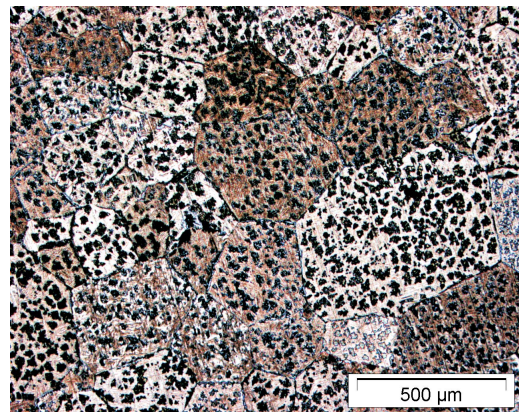
Zum Erzielen einer guten Kornfeinung sind in eisenhaltigen Proben Borgehalte von ca. 0,01 Gew.-% Bor bereits vollkommen ausreichend. Höhere Borgehalte verursachen nur eine geringe Verringerung des mittleren Korndurchmessers, Abbildung 6.3.



**Abbildung 6.3:** Auswirkungen des Borgehalts auf den mittleren Korndurchmesser von eisenhaltigen Proben (Eisengehalte an den Datenpunkten angegeben)



(a) Kokillenguss,  $\varnothing$  15 mm,  $d = 80 \mu\text{m}$



(b) Sandguss, Kantenlänge 27 mm · 55 mm,  $d = 340 \mu\text{m}$

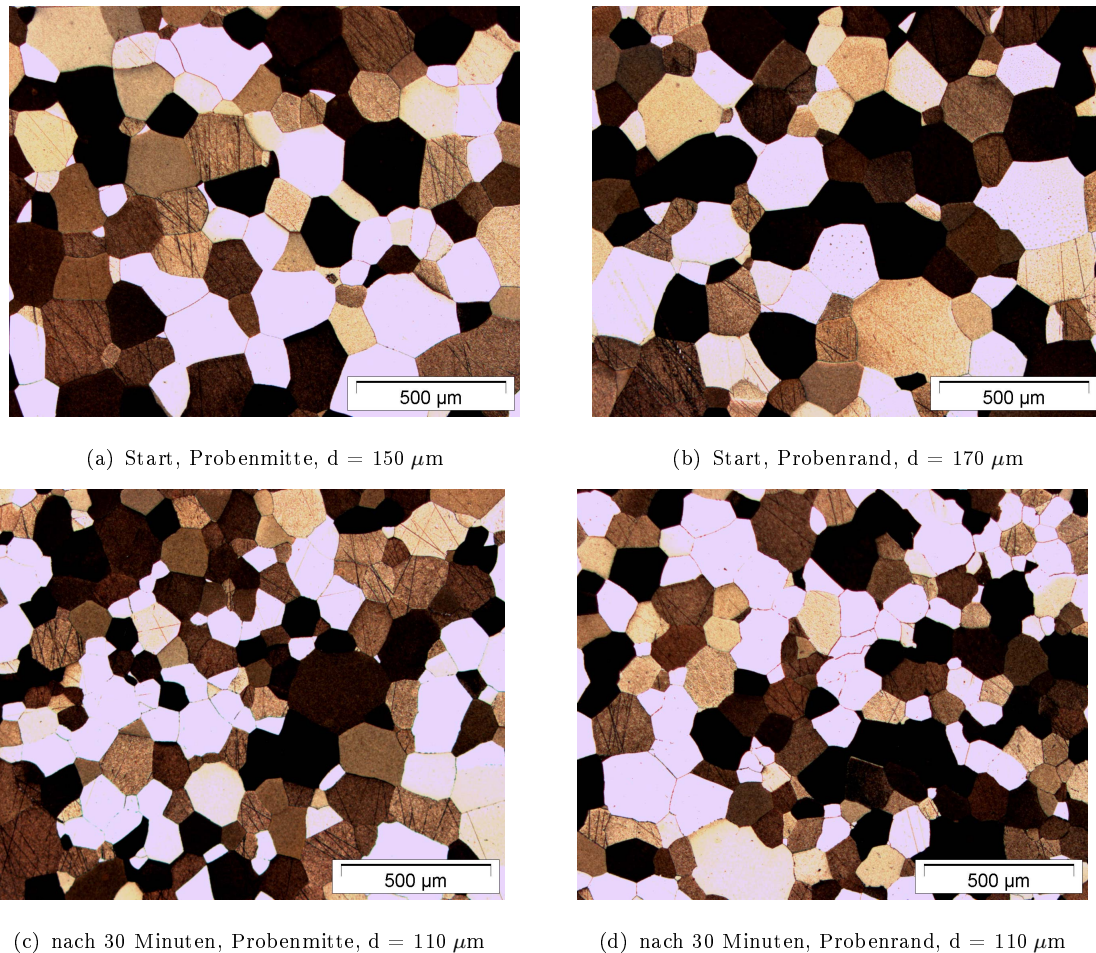
**Abbildung 6.4:** Gefüge von mit Fe und B gefeinten Gussproben aus Sand- und Kokillenguss (50x), Angaben in Gew. - %

(a): 83,3% Cu, 11,7% Al, 4,9% Mn, 0,9% Fe, 0,018% B

(b): 82,6% Cu, 11,9% Al, 5,0% Mn, 0,5% Fe, 0,012% B

Der Zusatz von 0,9 Gew. - % Fe und 0,018 Gew. - % B führt im Kokillenguss an Proben mit einem Durchmesser von 15 mm zu einer Verringerung des mittleren Korndurchmessers von  $260 \mu\text{m}$  im Referenzzustand (Abbildung 6.1 (c)) auf  $80 \mu\text{m}$ .

Im Sandguss wurde der mittlere Korndurchmesser an Proben mit einem Querschnitt von 27 mm durch Zugabe von 0,5 Gew.-% Fe und 0,012 Gew.-% B von  $560\text{ }\mu\text{m}$  im Referenzzustand (Abbildung 6.1 (d)) auf  $280\text{ }\mu\text{m}$  halbiert, Abbildung 6.4.



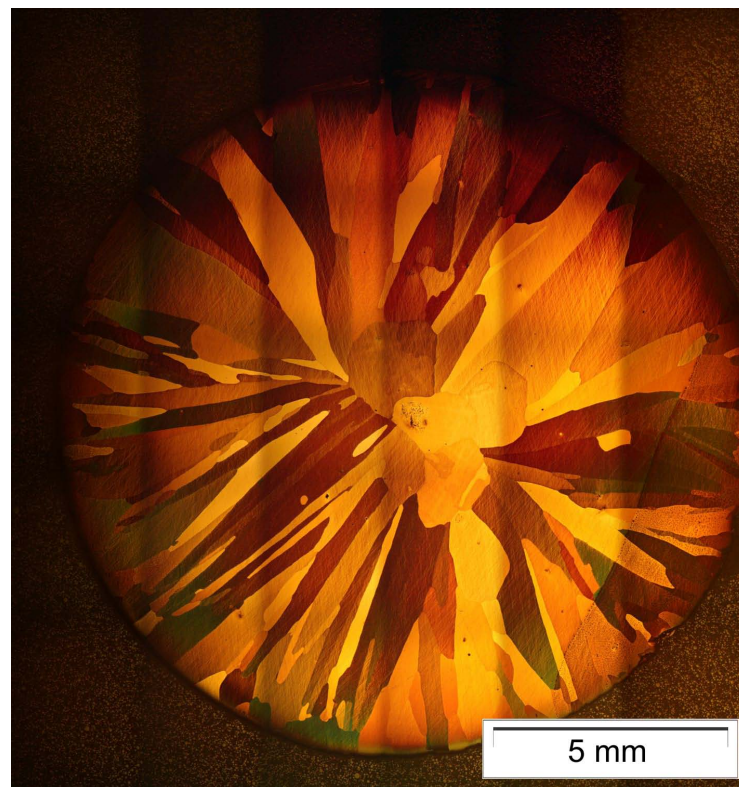
**Abbildung 6.5:** Gefüge von mit Fe und B gefeinten Gussproben, direkt nach Zugabe und nach 30 Minuten (50x), Angaben in Gew.-%  
 Start: 82,8% Cu, 11,9% Al, 5,0% Mn, 0,3% Fe, 0,010% B  
 nach 30 Minuten: 82,9% Cu, 11,8% Al, 5,0% Mn, 0,3% Fe, 0,010% B

Bei der Kornfeinung mit Zusatz von Eisen und Bor konnten keinerlei Abklingeffekte der Kornfeinungswirkung beobachtet werden. Sowohl beim Abguss direkt nach Zugabe von Eisen und Bor als auch nach einer Wartezeit von 30 Minuten zwischen Zugabe und Abguss wurde in der Probenmitte und am Probenrand eine erfolgreiche Kornfeinung nachgewiesen. Die Ergebnisse deuten sogar darauf hin, dass Eisen und Bor zur Entfaltung ihrer vollen kornfeinenden Wirkung einige Zeit brauchen, da die mittleren Korndurchmesser 30 Minuten nach der Zugabe von Eisen und Bor

um etwa  $40\text{ }\mu\text{m}$  kleiner sind, als direkt nach der Zugabe, Abbildung 6.5. Durch diese lange Wirksamkeit der Kornfeinung mit Zusatz von Eisen und Bor können eventuelle Verzögerungen im Gussprozess gut überbrückt werden, ohne dass Gussfehler durch den Verlust der Kornfeinung entstehen.

### 6.2 Zusatz von Zirkonium mit Eisen, Bor, Phosphor

Zirkonium bewirkt allein oder in Kombination mit Eisen, Bor oder Eisen und Bor eine Veränderung des Erstarrungstyps von endogen - breiartig nach exogen - rauwandig. Dabei entsteht ein Gefüge mit sehr großen Körnern, die lange entgegen der Richtung des Wärmeentzuges wachsen. Abbildung 6.6 zeigt beispielhaft den Querschnitt einer zylindrischen Probe mit einem Durchmesser von 15 mm und einer chemischen Zusammensetzung von 82,6 Gew. - % Cu, 12,0 Gew. - % Al, 5,0 Gew. - % Mn, 0,074 Gew. - % Zr und 0,35 Gew. - % Fe.

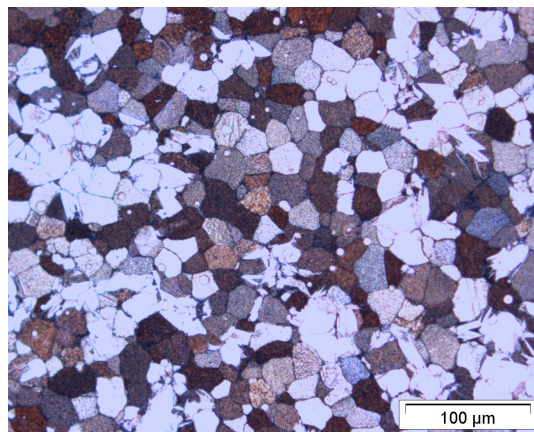


**Abbildung 6.6:** Gefüge einer Probe mit Zirkonium und Eisen (50x)  
82,6 Gew. - % Cu, 12,0 Gew. - % Al, 5,0 Gew. - % Mn, 0,074 Gew. - % Zr,  
0,35 Gew. - % Fe  
Probendurchmesser 15 mm, Stahlkokille 300 °C



Das Bild in Abbildung 6.6 wurde aus Einzelaufnahmen mit fünfzigfacher Vergrößerung zusammengesetzt, daraus ergibt sich ein leicht streifiges Aussehen der Makroaufnahme. Entsprechende Gefüge zeigen auch Proben, die neben Eisen und Zirkonium Bor enthalten, obwohl die gemeinsame Zugabe von Eisen und Bor nach den Ergebnissen in Abschnitt 6.1 eine gute Kornfeinung verursacht. Die Anwesenheit von Zirkonium stört also die Kornfeinung mit Eisen und Bor erheblich. Der mittlere Korndurchmesser wurde an Proben mit entsprechendem Gefüge nicht bestimmt.

Enthalten die Schmelzen neben Zirkonium auch Phosphor, so verschiebt sich der exogen - rauhwandige Erstarrungstyp Zirkonium - haltiger Schmelzen wieder in einen breiartigen Erstarrungstyp. Auf diese Weise kann eine sehr gute Kornfeinung erzielt werden. An einer Probe mit 83,1 Gew. - % Cu, 11,8 Gew. - % Al, 4,9 Gew. - % Mn, 0,13 Gew. - % P, 0,005 Gew. - % Zr und 0,011 Gew. - % B wurde mit einem mittleren Korndurchmesser von 25  $\mu\text{m}$  ein äußerst feines Gefüge erzielt, Abbildung 6.7.



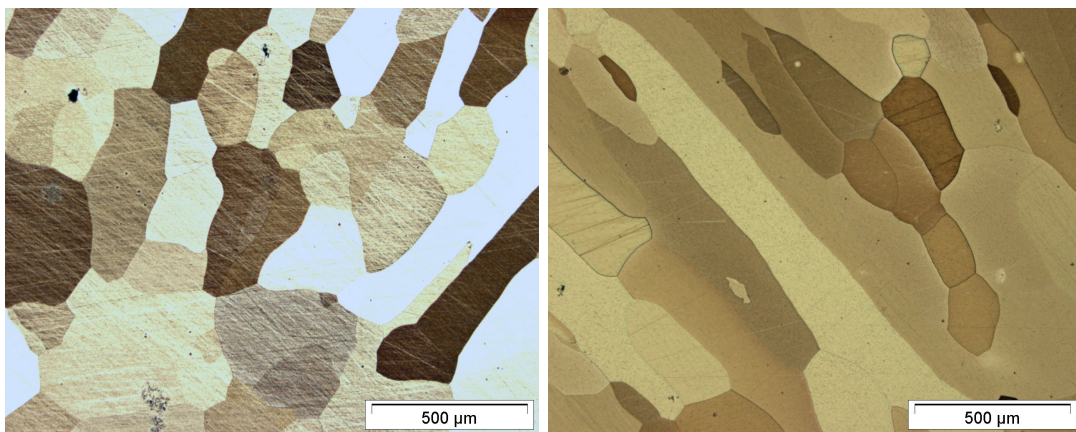
**Abbildung 6.7:** Gefüge einer Probe mit Zirkonium, Bor und Phosphor (200x)

83,1 Gew. - % Cu, 11,8 Gew. - % Al, 4,9 Gew. - % Mn,  
0,005 Gew. - % Zr, 0,011 Gew. - % B, 0,13 Gew. - % P  
Probendurchmesser 15 mm, Stahlkokille 300 °C

Dieses sehr feine Gefüge ließ sich jedoch in Wiederholungsversuchen und auch in Versuchen zum Abklingverhalten der Kornfeinung nicht reproduzieren. Bei dieser Art der Kornfeinung besteht besonders bei Verlust des Phosphors die Gefahr der Ausbildung eines stark dendritischen Gefüges analog zu Abbildung 6.6, obwohl ein gut gefeintes Gefüge erwartet wird. Aus diesem Grund ist die Durchführung einer Kornfeinung mit Zusatz von Zirkonium und Phosphor nicht zu empfehlen.

### 6.3 Zusatz von Titan, Titan und Bor, Vanadium

Analog zum Zirkonium verursacht Titan eine Verschiebung des Erstarrungstyps. Eine Probe mit 82,9 Gew.-% Cu, 12,0 Gew.-% Al, 5,0 Gew.-% Mn und 0,14 Gew.-% Ti und einem Durchmesser von 15 mm weist in der Probenmitte globulitische Körner verschiedener Größen mit einem mittleren Korndurchmesser von  $250\text{ }\mu\text{m}$  auf, Abbildung 6.8 (a). Am Probenrand zeigt diese Probe lange, radial ausgerichtete Körner, Abbildung 6.8 (b). Dies lässt auf einen gemischten, endogen-exogenen Erstarrungstyp Titan-haltiger Legierungen schließen. Durch die Vergrößerung des Gefüges und die partiell rauwandige Erstarrung ist der alleinige Zusatz von Titan nicht zur Kornfeinung von Cu-Al-Mn-Legierungen geeignet.

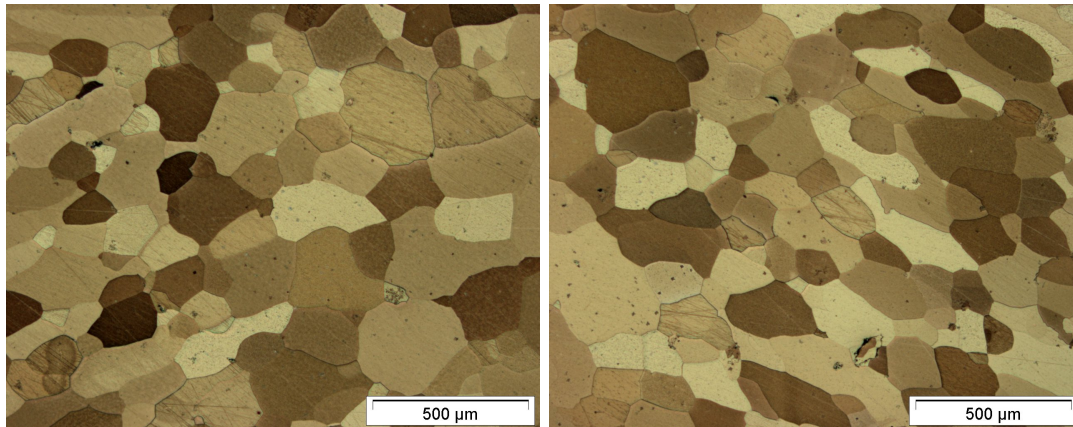


(a) Probenmitte,  $d = 250\text{ }\mu\text{m}$

(b) Probenrand

**Abbildung 6.8:** Gefüge einer Probe mit Titan (a) bzw. Titan und Bor (b) (50x)  
82,9 Gew.-% Cu, 12,0 Gew.-% Al, 5,0 Gew.-% Mn, 0,14 Gew.-% Ti  
Probendurchmesser 15 mm, Stahlgokille  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

In Verbindung mit Bor bewirkt Titan analog zum Eisen eine Feinung des Gefüges. In einer Probe mit 83,0 Gew.-% Cu, 11,9 Gew.-% Al, 4,9 Gew.-% Mn, 0,13 Gew.-% Ti und 0,010 Gew.-% B wurde ein mittlerer Korndurchmesser von  $170\text{ }\mu\text{m}$  festgestellt. Die Korngrößenverteilung ist dabei allerdings nicht homogen, am Rand der Probe weisen die Körner einen mittlern Durchmesser von  $160\text{ }\mu\text{m}$  auf, Abbildung 6.9 (a), und sind damit etwas kleiner als in der Probenmitte, dort weisen die Körner einen mittleren Durchmesser von  $190\text{ }\mu\text{m}$  auf, Abbildung 6.9 (b). Trotz der erfolgreichen Kornfeinung durch Zusatz von Titan und Bor ist im Randbereich der Probe eine radiale Ausrichtung der Körner in Richtung des Wärmeentzuges zu erkennen, der auf die Gefahr einer rauwandigen Erstarrung hindeutet.



(a) Probenmitte,  $d = 190 \mu\text{m}$

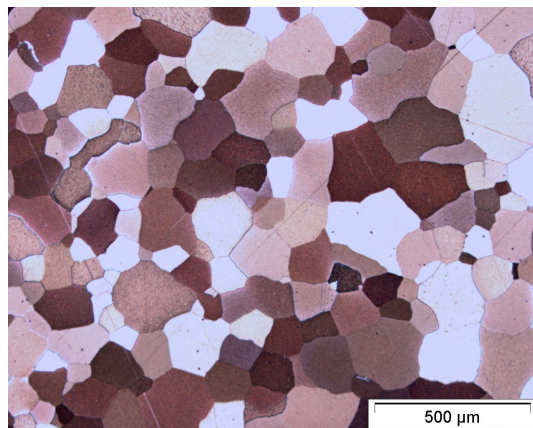
(b) Probenrand,  $d = 160 \mu\text{m}$

**Abbildung 6.9:** Gefüge einer Probe mit Titan und Bor (50x)

83,0 Gew.-% Cu, 11,9 Gew.-% Al, 4,9 Gew.-% Mn, 0,13 Gew.-% Ti,  
0,010 Gew.-% B

Probendurchmesser 15 mm, Stahlkokille 300 °C

Vanadium verursachte in einer Probe mit 83,0 Gew.-% Cu, 12,1 Gew.-% Al, 4,9 Gew.-% Mn und 0,057 Gew.-% V eine Halbierung des mittleren Korndurchmessers auf  $150 \mu\text{m}$  im Vergleich zum Referenzzustand, Abbildung 6.10. In einigen Proben trat eine inhomogene Korngrößenverteilung auf, wobei die Körner am Rand einen geringeren Durchmesser aufwiesen als die Körner in der Mitte der Probe.



**Abbildung 6.10:** Gefüge einer Probe mit Vanadium (50x)

83,0 Gew.-% Cu, 12,1 Gew.-% Al, 4,9 Gew.-% Mn, 0,057 Gew.-% V

Probendurchmesser 15 mm, Stahlkokille 300 °C

Titan und Vanadium brennen unkontrollierbar aus der Schmelze ab, so dass die Kornfeinung speziell bei Verzögerungen im Gießprozess nur schlecht sicher einzuhalten ist. Zusätzlich ist durch den Abbrand auch die Reproduzierbarkeit deutlich eingeschränkt.



# Kapitel 7

## Gezielte Einstellung von $M_s$

Die Einstellung der Umwandlungstemperaturen erfolgt über die in dieser Arbeit bestimmten und in Abschnitt 5.1 dargelegten Abhängigkeiten von  $M_s$  und  $A_s$  vom Aluminiumgehalt unter strikter Einhaltung des Mangangehalts. Zusätzlich wird die an den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, kleinen Schmelzemengen auftretende Verschiebung der Umwandlungstemperaturen durch Abbrand von Aluminium (Abschnitt 5.3) berücksichtigt. Die zusätzlich bestimmten Auswirkungen von Mangan (Abschnitt 5.2) können zur Feineinstellung der Umwandlungstemperaturen hinzugezogen werden. Die Verfahrensschritte bei der Einstellung von  $M_s$  werden in Abschnitt 7.1 allgemein beschrieben und in Abschnitt 7.2 am Beispiel einer Schmelze mit 7 Gew.-% Mangan konkretisiert.

Zur Einordnung und zum Vergleich der Dämpfung von Legierungen mit 3 Gew.-%, 5 Gew.-% und 7 Gew.-% Mangan bei Raumtemperatur mit der Referenzlegierung Sonoston wurden jeweils Proben aus 4 kg-Schmelzen mit einer Martensit-Starttemperatur von  $M_s = 20\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  entsprechend der Beschreibungen in den Abschnitten 7.1 und 7.2 hergestellt. In Abschnitt 7.3 werden die Ergebnisse der Dämpfungsmessung dargestellt und die Dämpfung der Legierungen mit gezielt eingestellter Martensit-Starttemperatur durch Vergleich mit der Referenzlegierung Sonoston bewertet.

## 7.1 Allgemeine Beschreibung

Für die Zusammenstellung der Gattierung der Schmelze werden zunächst die Schmelzemenge, der Mangangehalt und die Martensit-Starttemperatur festgelegt. Der notwendige Aluminiumgehalt wird aus dem zugehörigen Diagramm in Abbildung 5.12 (3 Gew.-% Mangan), 5.4 (5 Gew.-% Mangan) bzw. 5.2 (7 Gew.-% Mangan) entsprechend der vorgesehenen Martensit-Starttemperatur abgelesen. Zum Ausgleich der bei der Herstellung der Schmelze auftretenden, nicht reproduzierbaren Verluste werden der Aluminiumgehalt um 0,4 Gew.-% und der Mangangehalt um 0,05 Gew.-% erhöht. Der Kupferanteil berechnet sich aus der verbleibenden Differenz zur Schmelzemenge. Aus dieser Gattierung wird eine Schmelze hergestellt, deren Martensit-Starttemperatur im Bereich der vorgesehenen  $M_s$  liegt.

Die Bestimmung der Martensit-Starttemperatur erfolgt nach einer qualitativen Prüfung gemäß Abschnitt 3.3.1 und ggf. Voreinstellung der Umwandlungstemperaturen. Zu diesem Zweck wird eine Drahtprobe aus der Schmelze entnommen und 90 Sekunden bei 850 °C mit nachfolgender Wasserabschreckung auf Raumtemperatur homogenisiert. Anschließend werden an dieser Probe  $M_s$  und  $A_s$  durch Schall-emissionsanalyse bestimmt. Anhand dieser Temperaturen wird aus dem zugehörigen Diagramm der zum Zeitpunkt der Probenahme vorliegende Aluminiumgehalt der Schmelze abgelesen.

Die Messung von  $M_s$  und  $A_s$  nimmt, je nach Lage der Umwandlungstemperaturen, einen Zeitraum von 15-20 Minuten in Anspruch. Zusätzliche Zeit wird zur Korrektur der Zusammensetzung und zur Vorbereitung des Abgusses benötigt und entsprechend berücksichtigt. In diesem Zeitraum tritt bei den in dieser Arbeit verwendeten, kleinen Schmelzemengen durch Abbrand von Aluminium eine Verschiebung der Umwandlungstemperaturen zu höheren Temperaturen auf. Dieser Abbrand wird gemäß der Ergebnisse in Abschnitt 5.3 berücksichtigt. Aus dem Messergebnis und dem Abbrandfaktor wird der Aluminiumgehalt der Schmelze zum vorgesehenen Zeitpunkt des Abgusses berechnet, zusammen mit dem Zielgehalt die notwendige Zugabe von Aluminium bzw. Kupfer zur Schmelze bestimmt, die Zusammensetzung der Schmelze auf den Zielwert korrigiert und die Schmelze zum vorgesehenen Zeitpunkt abgegossen. Diese Vorgehensweise ist notwendig, da eine spektrometrische Analyse durch Seigerungen und Inhomogenitäten erst nach einer Homogenisierung der Proben und damit nach zu langer Zeit möglich ist. Durch die starke Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen von der Zusammensetzung ist die spektrometrische Analyse zudem zu ungenau.

## 7.2 Konkretisierung anhand eines Beispiels

Für die Herstellung einer Probe mit 7 Gew.-% Mangan und einer Martensit - Starttemperatur von 20 °C ergibt sich aus Abbildung 5.2 und Tabelle 5.1 eine Zielzusammensetzung von 82,4 Gew.-% Cu, 10,6 Gew.-% Al und 7,0 Gew.-% Mn. Unter Berücksichtigung der Abbrandzuschläge wurde die Schmelze aus 81,95 Gew.-% Kupfer, 11,0 Gew.-% Aluminium und 7,05 Gew.-% Mangan hergestellt. An der homogenisierten Drahtprobe aus dieser Schmelze wurde  $M_s$  mit 32 °C und  $A_s$  mit 49 °C bestimmt. Dies entspricht nach Abbildung 5.2 einem Aluminiumgehalt von 10,5 Gew.-% zum Zeitpunkt der Entnahme der Probe.

Die Messung von  $M_s$  und  $A_s$  erforderte einen Zeitaufwand von 20 Minuten, weitere 5 Minuten werden zur Korrektur der Zusammensetzung und zur Vorbereitung des Abgusses der Schmelze benötigt. Nach Abschnitt 5.3 brennen in diesen 25 Minuten zwischen Entnahme der Probe und Abguss der Schmelze 0,17 Gew.-% Aluminium aus der Schmelze ab, so dass sich der Aluminiumgehalt der Schmelze bis zum Abguss auf 10,33 Gew.-% reduziert.

Zur Berechnung der notwendigen Korrektur des Aluminiumgehalts wurden die Gehalte an Kupfer und Mangan summiert, da die Einzelgehalte nicht bekannt und für das zu erreichende Ziel nur insofern von Bedeutung sind, dass der Mangan-gehalt möglichst konstant gehalten werden muss. Die bekannten Elementgehalte wurden über die bekannte Masse der Schmelze (hier 4 kg) in Massenanteile umgerechnet, der Massenanteil von Aluminium gemäß der vorgesehenen Zugabemenge erhöht und die Werte anschließend wieder in Gewichtsprozent umgerechnet. Tabelle 7.1 zeigt die Berechnung der Veränderung des Aluminiumgehalts durch Zugabe von 12 g Aluminium zur Schmelze, durch die genau der Zielwert des Aluminiumgehalts von 10,6 Gew.-% erreicht wird.

**Tabelle 7.1:** Verschiebung des Aluminiumgehalts im aktuellen Beispiel vor (oben) und nach (unten) der Aluminiumzugabe

Al [Gew.-%]	$\Sigma$ (Cu, Mn) [Gew.-%]	Al [kg]	$\Sigma$ Cu, Mn [kg]
10,33	89,67	0,4132	3,5868
Al [kg]	$\Sigma$ (Cu, Mn) [kg]	Al [Gew.-%]	$\Sigma$ Cu, Mn [Gew.-%]
0,4252	3,5868	10,60	89,40

## 7 Gezielte Einstellung von $M_s$

Nach der Korrekturzugabe wurden Drahtproben hergestellt und die Schmelze zum vorgesehenen Zeitpunkt zur Herstellung zylindrischer Gussstücke mit 12 mm Durchmesser in eine auf 300 °C vorgeheizte Stahlkokille abgegossen. Die mit der Aluminiumzugabe erfolgende, geringe Veränderung des Mangangehalts und die daraus folgenden Auswirkungen auf die Umwandlungstemperaturen wurden ignoriert, da sie bei einem angenommenen Mangangehalt von 7,00 Gew.-% genau - 0,02 Gew.-% beträgt und sich daher nur geringfügig auf die Martensit - Starttemperatur auswirkt. Tabelle 7.2 zeigt die Einzelschritte bei der Einstellung von  $M_s$  in übersichtlicher Zusammenfassung.

**Tabelle 7.2:** Einstellung von  $M_s$  über den Aluminiumgehalt an einer Schmelze mit ca. 7 Gew.-% Mangan

Zielgehalt für Aluminium	10,6 Gew.-%
durch Messung von $M_s$ und $A_s$ bestimmter Al - Gehalt	10,5 Gew.-%
Dauer der Messung	20 Minuten
Zeitzuschlag	5 Minuten
Veränderung des Al - Gehalts über 25 Minuten	$\frac{25 \text{ min}}{15} \cdot (-0,1 \frac{\text{Gew.} - \%}{15 \text{ min}}) = -0,17 \text{ Gew.} - \%$
Notwendige Veränderung	+ 0,27 Gew.-% Aluminium
Berechnete Zugabe von Aluminium	+ 0,3 Gew.-% Aluminium

**Tabelle 7.3:** Überblick über die an Drahtproben und Gussstücken bestimmten Umwandlungstemperaturen von Schmelzen mit gezielter Einstellung von  $M_s$  auf 20 °C ± 5 °C

Probe	$M_s$ [°C]	$A_s$ [°C]
CuAl12,5Mn3,1		
Drahtprobe, homogen. und abgeschr.	16	12
Gussprobe, homogen. und abgeschr.	15	14
CuAl11,5Mn5,0		
Drahtprobe, homogen. und abgeschr.	20	33
Gussprobe, homogen. und abgeschr.	20	35
CuAl10,6Mn6,9		
Drahtprobe, homogen. und abgeschr.	24	31
Gussprobe, homogen. und abgeschr.	23	32

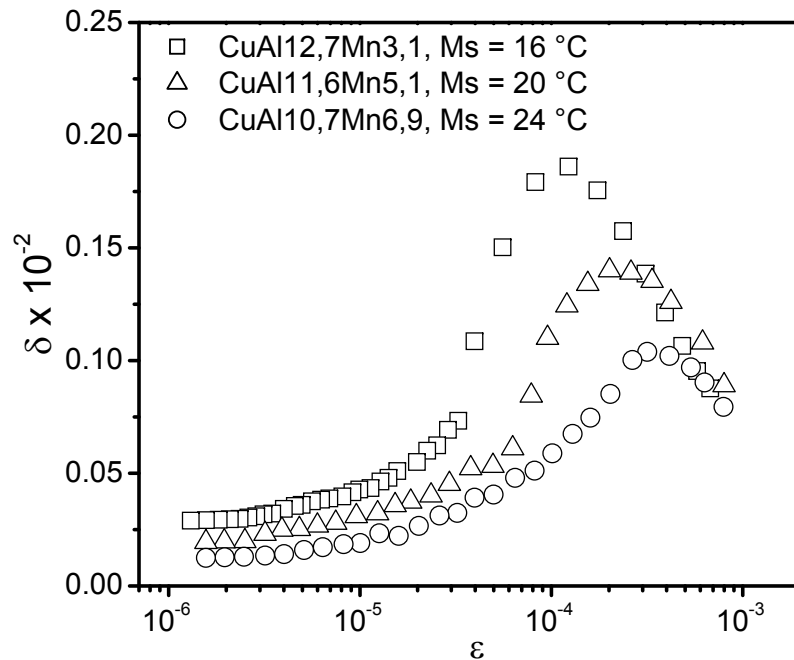
Die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen erfolgte nach der Homogenisierung der Proben.  $M_s$  und  $A_s$  stimmen in der Drahtprobe ( $M_s = 24^\circ\text{C}$ ,  $A_s = 31^\circ\text{C}$ ) und in der Gussprobe ( $M_s = 23^\circ\text{C}$ ,  $A_s = 32^\circ\text{C}$ ) sehr gut überein und entsprechen dem Zielbereich für die Martensit - Starttemperatur.

Die Herstellung entsprechender Proben mit 3 Gew. - % bzw. 5 Gew. - % Mangan erfolgte analog zur beschriebenen Vorgehensweise. Tabelle 7.3 zeigt die Ergebnisse der Messungen von  $M_s$  und  $A_s$  an homogenisierten Drahtproben und homogenisierten Gussproben aus den entsprechenden Untersuchungen. Die nach Homogenisierung und Abschreckung gemessenen Martensit - Starttemperaturen stimmen zwischen Drahtproben und Gussstücken gut überein und entsprechen für alle Mangan-gehalte der angestrebten Zieltemperatur von  $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ .

## 7.3 Bewertung und Vergleich der Dämpfung

Zur Bestimmung der Dämpfung wurden Gussproben mit gezielt eingestellter Martensit - Starttemperatur, Tabelle 7.3, bei  $850^\circ\text{C}$  für 30 Minuten homogenisiert und nachfolgend in Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Anschließend wurden aus diesen Proben Dämpfungsproben nach Abbildung 3.5 hergestellt und die Dämpfung bei Raumtemperatur wie in Abschnitt 3.4 beschrieben bestimmt. Die Proben wurden dabei nach Homogenisierung und Abschreckung keinen weiteren Temperaturwechseln unterworfen.

Bei einer Dehnungsamplitude von  $\epsilon = 3 \cdot 10^{-4}$  erreicht die Probe CuAl10,6Mn6,9 ( $M_s = 24^\circ\text{C}$ ) mit  $\delta = 0,10$  ihre maximale Dämpfung. Die Probe CuAl11,5Mn5,0 ( $M_s = 20^\circ\text{C}$ ) weist mit  $\delta = 0,14$  eine deutlich höhere Dämpfung auf, die von der Probe CuAl12,5Mn3,1 ( $M_s = 16^\circ\text{C}$ ) bei einer Dehnungsamplitude von  $\epsilon = 1 \cdot 10^{-4}$  mit  $\delta = 0,18$  noch übertroffen wird, Abbildung 7.1. Die im Vergleich zur Probe CuAl10,6Mn6,9 deutlich höhere Dämpfung der Proben CuAl11,5Mn5,0 und CuAl12,5Mn3,1 ist wahrscheinlich auf die schmalere Temperaturhysterese der Phasenumwandlung zurückzuführen, die bei diesen Zusammensetzungen durch die Verschiebung der Martensit - Starttemperatur auftritt.

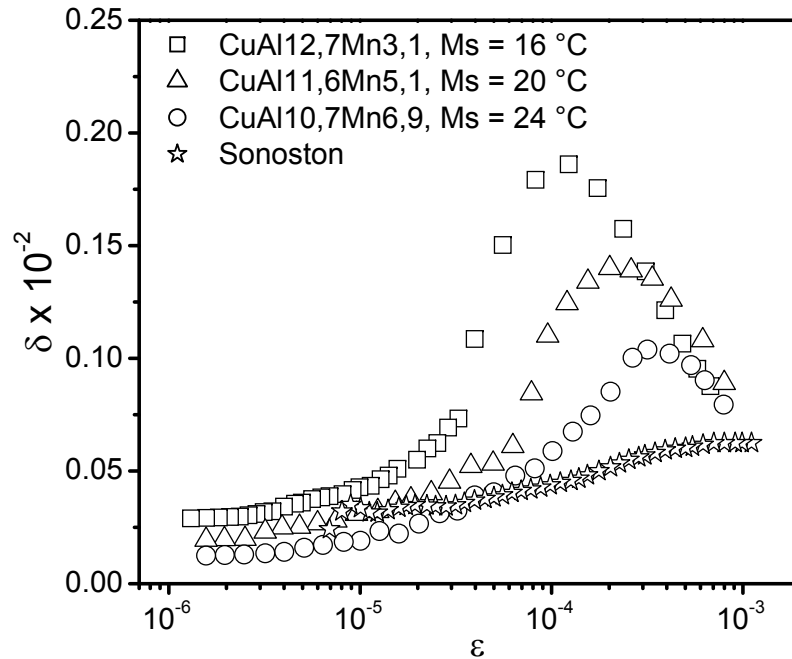


**Abbildung 7.1:** Vergleich der Dämpfung verschiedener Cu - Al - Mn - Legierungen mit gezielter Einstellung von  $M_s$  auf 20 °C bei Raumtemperatur

Bedingt durch die Lage von  $M_s$  weisen die Proben bei Raumtemperatur ein austenitisches Gefüge auf, in dem analog zu Abbildung 2.13 auf Seite 19 erste Martensitnadeln vorliegen. In diesem Gefüge tritt durch eine von außen auferlegte Wechselbelastung, die den ersten elastischen Verformungsbereich überschreiten muss, eine oszillierende Phasenumwandlung zwischen Austenit und Martensit auf, die abhängig von der Probenzusammensetzung bei höheren Dehnungsamplituden und Martensitanteilen auch in eine oszillierende 18R-Martensit - 2H-Martensit - Umwandlung übergehen kann. Diese Phasenumwandlung verursacht hohe innere Reibung und führt damit zur Dissipation der kinetischen Energie der Schwingung, durch die die hohe Dämpfung der Legierungen verursacht wird.

Zum Vergleich der Dämpfung mehrphasiger Cu - Al - Mn - Legierungen mit gezielt eingestellter Martensit - Starttemperatur mit der Dämpfung einer kommerziellen hochdämpfenden Legierung wurde eine Mn - Cu - Legierung vom Sonoston - Typ als Referenzlegierung verwendet, die unter anderem im Schiffsbau erfolgreich zur Unterdrückung von Geräuschen und Vibrationen eingesetzt wird. Die hier verwendete Sonostonlegierung hat eine Zusammensetzung von 51,0 Gew. - % Mn, 40,3 Gew. - % Cu, 4,2 Gew. - % Al und 4,5 Gew. - % weiteren Elementen. Im Gegensatz zur Dämpfung der mehrphasigen Cu - Al - Mn - Legierungen, die ein ausgeprägtes Maximum

der Dämpfung aufweisen, steigt die Dämpfung von Sonoston mit zunehmender Dehnungamplitude nur leicht an und erreicht maximal  $\delta = 0,062$ , Abbildung 7.2.



**Abbildung 7.2:** Vergleich der Dämpfung von Sonoston mit der Dämpfung verschiedener Cu - Al - Mn - Legierungen mit gezielt eingestellten Martensit - Starttemperaturen bei Raumtemperatur

Die Herstellung mehrphasiger Cu - Al - Mn - Formgedächtnislegierungen mit gezielt auf die Arbeitstemperatur eines Werkstücks eingestellter Martensit - Starttemperatur durch das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren liefert hochdämpfende Werkstoffe, die der Referenzlegierung Sonoston hinsichtlich der Dämpfung fast über den gesamten technisch nutzbaren Dehnungsbereich hinweg überlegen sind. Zudem weisen diese Legierungen durch die Möglichkeit der Verschiebung des Temperaturbereichs, in dem die hohe Dämpfung auftritt, erhebliche Vorteile gegenüber Sonoston und anderen hochdämpfenden Legierungen auf.

Die Abbildungen 7.1 und 7.2 zeigen eine besonders hohe Dämpfung bei der Legierung mit der niedrigsten Martensit - Starttemperatur. Zum Erzielen einer besonders hohen Dämpfung sollte die Martensit - Starttemperatur daher auf Temperaturen etwas unterhalb der Anwendungstemperatur eingestellt werden. Da auf diese Weise der Abstand zwischen der Anwendungstemperatur und der Temperatur  $M_d$  (Obergrenze für die Bildung von spannungsinduziertem Martensit) verringert wird, geht auf diese Weise ein entsprechender Temperaturbereich verloren, der als Sicherheitsreserve für

das hohe Dämpfungsvermögen für eine eventuelle Überschreitung der Anwendungstemperatur vorhanden sein sollte. Für eine größere Sicherheit hinsichtlich der hohen Dämpfung ist es daher ratsam,  $M_s$  auf oder etwas oberhalb der Anwendungstemperatur einzustellen.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

In Cu-Al-Mn-Legierungen tritt in bestimmten Zusammensetzungsbereichen eine martensitische Phasenumwandlung auf, die durch Bildung einer großen Anzahl hochbeweglicher Grenzflächen zwischen Hoch- und Niedertemperaturphase zu hoher innerer Reibung führt. Zusätzlich verursacht eine mechanische Wechselbelastung im Temperaturbereich der Martensit-Starttemperatur in austenitischen Gefügen eine oszillierende Phasenumwandlung zwischen Austenit und Martensit. Diese reversible, spannungsinduzierte Phasenumwandlung führt durch Dissipation der mechanischen Schwingungsenergie auch unter isothermen Bedingungen zu hoher Dämpfung. Zusätzlich kann in einem weiter eingeschränkten Zusammensetzungsbereich auch eine oszillierende 18R-Martensit - 2H-Martensit - Umwandlung auftreten.

Zur Ausnutzung der hohen Dämpfung im Bereich der Phasenumwandlung muss die Martensit-Starttemperatur gezielt auf die Anwendungstemperatur des herzustellenden Werkstücks eingestellt werden. Die dazu notwendige, genaue Kenntnis des Verlaufs von  $M_s$  und  $A_s$  in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt wurde durch eingehende Untersuchungen an Legierungen mit unterschiedlichen Mangangehalten geschaffen. Die Bestimmung der charakteristischen Temperaturen der martensitischen Phasenumwandlung erfolgte über die Messung der akustischen Emissionen, die sich als schnelle, exakte und gut reproduzierbare Bestimmungsmethode erwiesen hat.

Durch intensive Untersuchung der Abhängigkeit der Martensit- und Austenit-Starttemperatur vom Aluminiumgehalt konnten neue Erkenntnisse über die im Vergleich zu anderen Formgedächtnislegierungen wenig erforschten Cu-Al-Mn-Legierungen gewonnen werden. Es wurde festgestellt, dass sich der in Legierungen mit

5 Gew.-% Mangan und 11,4 Gew.-% Aluminium mit steigenden Aluminiumgehalten einsetzende Wechsel der Martensitstruktur von 18R hin zu 2H unmittelbar auf den Verlauf der Martensit - Starttemperatur auswirkt und diese zu höheren Temperaturen verschiebt. Dadurch verläuft  $M_s$  an Legierungen mit weniger als 11,6 Gew.-% Aluminium stets unterhalb und an Legierungen mit mehr als 11,6 Gew.-% Aluminium stets oberhalb von  $A_s$ . Beide Martensittypen liegen über einen breiten Bereich der Zusammensetzung nebeneinander vor. Dies ist vermutlich auf einen sehr geringen Abstand der Gibbs'schen Energien beider Martensitphasen zurückzuführen. Hier sind weitere, eingehende Untersuchungen notwendig, um diese Annahme zu verifizieren.

Durch diesen Effekt ist die Temperaturhysterese der martensitischen Phasenumwandlung bei Legierungen mit hohem Aluminiumgehalt schmäler als an den Legierungen mit niedrigem Aluminiumgehalt. Hinsichtlich der Dämpfung besteht dadurch in den Legierungen mit hohem Aluminiumgehalt eine größere Unabhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte des Materials und der Richtung der Temperaturveränderung. Dies resultiert in einer höheren Dämpfung dieser Legierungen. Dabei ist zu beachten, dass bei der Breite der Temperaturhysterese wahrscheinlich  $M_s$  und  $A_s$  zweier verschiedener Martensittypen verglichen werden. Die Vorteile hinsichtlich der Dämpfung sind daher wahrscheinlich auf eine Überlagerung zweier Temperaturhysteresen zurückzuführen, durch die der nutzbare Temperaturbereich der Dämpfung vergrößert wird. Hier sind weitergehende, eingehende Untersuchung zur Klärung notwendig, zumal in diesen Legierungen bei Temperaturen unterhalb  $M_s$  wahrscheinlich zusätzlich eine Martensit - Martensit - Umwandlung zwischen 18R - Martensit und 2H - Martensit erfolgt, die auch spannungsinduziert auftreten kann und somit zusätzlich eine dritte Hysterese verursacht.

Ein Einfluss der Korngröße auf die Umwandlungstemperaturen konnte nicht festgestellt werden. Die Abkühlungsbedingungen beeinflussen die Umwandlungstemperaturen der Proben hingegen stark. Reproduzierbare und zwischen unterschiedlichen Probenformen vergleichbare Ergebnisse wurden nur durch eine Vereinheitlichung der Abkühlungsbedingungen für alle Probenformen erzielt. Daher ist eine Homogenisierung bei 850 °C mit nachfolgender Abschreckung in Wasser zur korrekten Einstellung von  $M_s$  an allen Probenformen zu empfehlen. Andererseits wird auch im Gusszustand ein hohes Dämpfungsvermögen erreicht, da sich durch die Seigerungen eine breitere Verteilung der Umwandlungstemperaturen und somit hinsichtlich der Temperatur ein breiteres, wenn auch flacheres Dämpfungsmaximum ergibt.

---

Zur Kornfeinung von Cu-Al-Mn-Legierungen wird ein Zusatz von Eisen und Bor empfohlen. Dies ist die am besten geeignete und sicherste Methode zur Kornfeinung von Cu-Al-Mn-Legierungen. Die Kornfeinung hält über einen langen Zeitraum im schmelzflüssigen Zustand ohne nennenswerte Abklingeffekte an, mit zunehmender Zeit wird der mittlere Korndurchmesser sogar noch etwas geringer. Es wird sicher über den gesamten Probenquerschnitt ein gleich bleibend gutes Gefüge mit homogener Korngrößenverteilung erreicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Herstellung von Cu-Al-Mn-Legierungen mit gezielt eingestellter Martensit-Starttemperatur möglich ist. Dadurch kann das hohe Dämpfungsvermögen im Bereich der spannungsinduzierten Phasenumwandlungen für Anwendungen ausgenutzt werden, in denen eine hohe Materialdämpfung gefordert wird. Bei entsprechender Herstellung ist die Dämpfung der Cu-Al-Mn-Legierungen der Dämpfung kommerzieller hochdämpfender Legierungen fast im gesamten technisch nutzbaren Dehnungsamplitudenbereich bei weitem überlegen. Zusätzlich kann die martensitische Phasenumwandlung in Cu-Al-Mn-Legierungen abhängig von der chemischen Zusammensetzung in einem breiten Temperaturbereich auftreten, so dass sich gute Perspektiven für Dämpfungsanwendungen bei verschiedenen Temperaturen ergeben. Die Anwendung eines entsprechenden Verfahrens ist bisher nicht bekannt.

Bedingt durch die endabmessungsnahe Herstellbarkeit durch Gießen und das bei richtiger Herstellung und Anwendung sehr hohe Dämpfungsvermögen, können mit den Cu-Al-Mn-Legierungen bestehende Anwendungsgebiete für hochdämpfende Konstruktionswerkstoffe erweitert und neue Anwendungsgebiete erschlossen werden. Entsprechende Anwendungsgebiete sind sowohl im schweren Maschinenbau als auch beispielsweise beim Einsatz als Schwingungsdämpfer in Festplattenmotoren zur Erhöhung des Datentransfers bei gleichzeitiger Verringerung der Lautstärke vorstellbar.



# Literaturverzeichnis

- [Ban1990] Banerji, A., Behm, R., Weber, G.  
Untersuchungen zur heterogenen Keimbildung bei der Kornfeinung von  
Aluminium- und Kupferwerkstoffen  
Metall, 1990, Vol. 44, Nr. 9, S. 830 - 834
- [Bha2003] Bhattacharya, K.  
Microstructure of Martensite  
Oxford Series of Materials Modelling  
Oxford University Press, New York, 2003  
ISBN 0 - 19 - 850943 - 0
- [Bla1989] Blázquez, M.L., López del Castillo, C., Gómez, C.  
Influence of the Composition and Maximum Cycling Temperature on  
the Microstructure of Cu - Al - Mn Shape Memory Alloys  
Metallography, 1989, Vol. 23, S. 119 - 133
- [Boe2006] Boettinger, W.J., Kattner, U.R., Moon, K.-W., Perepezko, J.H.  
DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing  
NSIT Recommended Practice Guide  
Special Publication 960 - 15  
US Government Printing Office, November 2006
- [Cac1980] Cáceres, C.H., Arneodo, W., Pascual, R., Bertorello, H.R.  
Acoustic Emission Related to Stress Induced Martensitic Transfor-  
mation in  $\beta$  Cu - Zn  
Scripta Metallurgica, 1980, Vol. 14, S. 293 - 297
- [Cla1995] Clapp, F.J.  
How Would We Recognize a Martensitic Transformation if it Bumped

into Us on a Dark and Austy Night?

Journal de Physique IV, 1995, Vol 5, S. C8 - 11 - C8 - 19

- [Dan1988] Danilov, A.N., Likhachev, V.  
Nature of the matrix phases in alloys CuAl(Ni, Mn)  
The Physics of Metals and Metallography, 1988, Vol. 65, Nr. 6, S. 125 - 131
- [Dut1991] Dutkiewicz, J., Cesari, E., Segui, C., Pons, J.  
Response of Cu - Al - Mn Alloys to Ageing in  $\beta$  Phase  
Journal de Physique IV, 1991, Vol. 1, S. C4 - 229 - C4 - 234
- [Dut1999] Dutkiewicz, J., Czeppe, T., Morgiel, J.  
Effect of Titanium on Structure and Martensitic Transformation in Rapidly Solidified Cu - Al - Ni - Mn - Ti Alloys  
Materials Science and Engineering A, 1999, Vol. 273 - 275, S. 703 - 707
- [Ena1982] Enami, K., Takimoto, N., Nenno, S.  
Effect of the Vanadium Addition on the Grain Size and Mechanical Properties of the Copper - Aluminium - Zinc Shape Memory Alloys  
Journal de Physique, 1982, Vol. 43, Nr. 12, S. C4-773 - C4-778
- [Gil1998] Gil, F.J., Guilemany, J.M., Fernández, J.  
Kinetic Grain Growth in  $\beta$  - Copper Shape Memory Alloys  
Materials Science and Engineering A, 1998, Vol. A241, S. 114 - 121
- [Goe2001] Göken, J., Riehemann, W.  
Dehnungsabhängige Dämpfungsmessungen an abklingenden Biegeschwingungen von Werkstoffen  
tm, 2001, Vol. 12, S. 535 - 545
- [Gue2004] Gümpel, P., Gläser, S., Jost, N., Mertmann, M., Seitz, N., Strittmatter, J.  
Formgedächtnislegierungen  
Kontakt & Studium Band 655  
expert verlag, Renningen, 2004  
ISBN 3 - 8169 - 2293 - 7
- [Gui1991] Guilemany, J.M., Peregrin, F., Lovey, F.C., Llorca, N., Cesari, E.  
TEM Study of  $\beta$  and Martensite in Cu - Al - Mn Shape Memory Alloys  
Materials Characterization, 1991, Vol. 26, S. 23 - 28

- [Gui1992] Guilemany, J.M., Peregrin, F.  
Comprehensive Calorimetric, Thermodynamic and Metallographic Study of Cu - Al - Mn Shape Memory Alloys  
Journal of Materials Science, 1992, Vol. 27, S. 863 - 868
- [Her1997] Hering, E., Martin, R., Stohrer, M.  
„Physik für Ingenieure“, 6. Auflage, Springer - Verlag, 1997
- [Hsu1978] Hsu, S.S., Chen, J.H., Clapp, P.C.  
Acoustic Absorption and Emission Associated with the Martensitic Transformation in a FeNi Alloy  
Phys. status solidi (a), 1978, Vol. 50, S. 393 - 398
- [Kai1996] Kainuma, R., Takahashi, S., Ishida, K.  
Thermoelastic Martensite and Shape Memory Effect in Ductile Cu - Al - Mn Alloys  
Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, Vol. 27A, August, S. 2187 - 2195
- [Kat1994] Kato, H., Dutkiewicz, J., Miura, S.  
Superelasticity and Shape Memory Effect in Cu - 23 at. - % Al - 7 at. - % Mn Alloy Single Crystals  
Acta Metallurgica et Materialia, 1994, Vol. 42, Nr. 4, S. 1359 - 1365
- [Kim1990] Kim, H.C., Lee, J.O.  
Acoustic Emission During Thermal Cycling of Cu - Al - Mn Alloys  
Journal of Materials Science Letters, 1990, Vol. 9, S. 1345 - 1348
- [Klo1995-1] Kloß, H.  
Dämpfungsverhalten martensitisch umwandelnder Legierungen  
Metall, 1995, Vol. 49, Nr. 3, S. 173 - 179
- [Koe2005-1] Koeda, N., Omori, T., Sutou, Y., Suzuki, H., Wakita, M., Kainuma, R., Ishida, K.  
Damping Properties of Ductile Cu - Al - Mn - Based Shape Memory Alloys  
Materials Transactions, 2005, Vol. 46, Nr. 1, S. 118 - 122
- [Kop2007] Kopp, N.  
Homogenisierungsglühung und Alterung der inneren Reibung von hoch-

dämpfenden CuAlMn-Formgedächtnis-Legierungen  
Diplomarbeit, TU Clausthal, 2007

- [Koz2006] Kozlova, L.E., Titenko, A.N.  
Stress-Induced Martensitic Transformation in Polycrystalline Aged  
Cu - Al - Mn Alloys  
Materials Science and Engineering, 2006, Vol. A 438 - 440, S. 738 - 742
- [Lan1999] Landa, M., Chlada, M., Převorovský, Z., Novák, P., Šittner, P.  
Nondestructive Evaluation of Phase Transformations in Cu Based Shape  
Memory Alloys by Ultrasonic Techniques  
Journal of Acoustic Emission, 1999, Vol. 17, Nr. 3, S. S57 - S64
- [Lip1969] Liptai, R.G., Dunegan, H.L., Tatro, C.A.  
Acoustic Emissions Generated During Phase Transformations in Metals  
and Alloys  
International Journal of Nondestructive Testing, 1969, Vol. 1, S. 213 - 221
- [Lop1986] López del Castillo, C., Hernáez, J., Mellor, B.G.  
The Effect of Thermal and Stress Cycling on Thermoelastic Martensite  
Formation in Cu - Al - Mn Alloys  
Journal of Materials Science, 1986, Vol. 21, S. 4043 - 4047
- [Lop1987] López del Castillo, C., Mellor, B.G., Blásquez, M.L., Gómez, C.  
The Influence of Composition and Grain Size on the Martensitic Transformation  
Temperatures of Cu - Al - Mn Shape Memory Alloys  
Scripta Metallurgica, 1987, Vol. 21, S. 1711 - 1716
- [Lop1988] López del Castillo, C., Blásquez, M.L., Gómez, C., Mellor, B.G., de  
Diego, N., del Rio, J.  
The Stabilization of Martensite in Cu - Al - Mn Alloys  
Journal of Materials Science, 1988, Vol. 23, S. 3379 - 3382
- [Mae1983] Maeder, D., Ryser, P., Sanderson, B., Sillou, A., Steiner, A.  
Thermal Memory Effects Observed in Acoustic Emission from Polycrystalline  
CuZnAl  $\beta'_1$  Martensite  
Acta Metallurgica, 1983, Vol. 31, Nr. 12, S. 2113 - 2120



- [Man1988] Mannheim, R., Reif, W., Weber, G.  
Untersuchung der Kornfeinung von Kupfer - Zinn - Legierungen mit Zirkonium und/oder Bor und Eisen sowie ihres Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften  
Giessereiforschung, 1988, Vol. 40, Nr. 1, S. 1 - 16
- [Mar2004] Marcos, J., Mañosa, Ll., Planes, A., Romero, R., Castro, M.L.  
Kinetics of the Phase Separation in Cu - Al - Mn Alloys and the Influence on Martensitic Transformations  
Philosophical Magazine, 2004, Vol. 84, Nr. 1, S. 45 - 68
- [Mat1985] Matsushita, K., Okamoto, T., Okamoto, T.  
Effects of Manganese and Ageing on Martensitic Transformation of Cu - Al - Mn Alloys  
Journal of Materials Science, 1985, Vol. 20, S. 689 - 699
- [Mel1986] Mellor, B.G., Hernáez, J., López del Castillo, C.  
Shape Memory Effects in a Cu - Al - Mn Alloy  
Scripta Metallurgica, 1986, Vol. 20, S. 839 - 841
- [Mie2006] Mielczarek, A., Riehemann, W., Vogelgesang, S., Zak, H., Tonn, B.  
Amplitude Dependent Internal Friction of CuAlMn Shape Memory Alloys  
Key Engineering Materials, 2006, Vol. 319, S. 45 - 52
- [Mie2007] Mielczarek, A.  
Werkstoffe mit Maxima in ihrer isothermen dehnungsabhängigen Dämpfung  
Dissertation, TU Clausthal, 2007
- [Mor1990] Morawiec, H., Bojarski, Z., Lelątko, J., Joszt, K.  
Grain Refinement of Cu - Zn - Al Shape Memory Alloys  
Zeitschrift für Metallkunde, 1990, Vol. 81, Nr. 6, S. 419 - 423
- [Mue1991] Müller, P., Rebsch, H., Rehm, M., Kloß, H.  
Hochdämpfende martensitische Legierungen  
Neue Hütte, 1991, Vol. 36, Nr. 3, S. 94 - 99
- [Mus2005] Musolff, A.  
Experimentelle Untersuchungen und Aufbau von adaptiven Strukturen  
Dissertation, TU Berlin, 2005

- [Obr1997] Obradó, E., Mañosa, L., Planes, A.  
Influence of Composition and Thermal Treatments on the Martensitic Transition of Cu - Al - Mn Alloys  
Journal de Physique IV, 1997, Vol. 7, S. C5 - 233 - C5 - 238
- [Obr1999] Obradó, E., Mañosa, L., Planes, A., Romero, R., Somoza, A.  
Quenching effects in Cu - Al - Mn shape memory alloy  
Materials Science and Engineering, 1999, Vol. A 273 - 275, S. 586 - 589
- [Ots2002] Otsuka, K., Ren, X.  
Factors Affecting the  $M_s$  Temperature and Its Control in Shape - Memory Alloys  
Materials Science Forum, 2002, Vol 394 - 395, S. 177 - 184
- [Pas1975] Pascual, R., Ahlers, M., Rapacioli, R.  
Acoustic Emission and the Martensitic Transformation of  $\beta$  Brass  
Scripta Metallurgica, 1975, Vol. 9, S. 79 - 84
- [Pra1995] Prado, M.O., Decorte, P.M., Lovey, F.  
Martensitic Transformation in Cu - Mn - Al Alloys  
Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, Vol. 33, Nr. 6, S. 877 - 883
- [Rei1991] Reif, W.  
Derzeitiger Stand der Kornfeinung von Nichteisenmetallen und ihre Auswirkungen auf die Eigenschaften  
Neue Hütte, 1991, Vol. 36, Nr. 10, S. 388 - 391
- [Rei1998] Reif, W.  
75 Jahre Kornfeinung: Marschroute Spitzen - Technik  
Metall, 1998, Vol. 52, Nr. 3, S. 120 - 130
- [Ren1997] Ren, X., Otsuka, K.  
Origin of Rubber - Like Behaviour in Metal Alloys  
Nature, 1997, Vol. 389, S. 579 - 582
- [Rie1996] Riehemann, W.  
Metallische Werkstoffe mit extremer innerer Reibung und deren Messung  
Habilitationsschrift, TU Clausthal, 1996

- [Rom1999] Romankiewicz, F.  
Schmelzbehandlung von Cu-Zn-Legierungen mit dem Ziel der Kornfeinung  
Erstarrung metallischer Schmelzen in Forschung und Giessereipraxis, 1999, S. 193-197
- [Sad2004] Sadayappan, M., Thomson, J.P., Zavadil, R., Sahoo, M., Michels, H.T.  
Fading of Grain Refinement in Permanent Mold Cast Copper Alloys  
Trans AFS, 2004, Vol. 112, Nr. 04-112 (CD - Ausgabe)
- [San2003] San Juan, J., Nó, M.L.  
Damping Behavior During Martensitic Transformation in Shape Memory Alloys  
Journal of Alloys and Compounds, 2003, Vol. 355, S. 65-71
- [Scu2005] Schumann, H., Oettel, H.  
Metallographie  
Wiley VCH, 2005, 14. Auflage, ISBN: 3-527-30679-X
- [Sut2001] Sutou, Y., Omori, T., Okamoto, T., Kainuma, R., Ishida, K.  
Effect of Grain Refinement on the Mechanical and Shape Memory Properties of Cu-Al-Mn Base Alloys  
Journal de Physique IV, 2001, Vol. 11, S. Pr8-185-Pr8-190
- [Sut2004] Sutou, Y., Omori, T., Wang, J.J., Kainuma, R., Ishida, K.  
Characteristics of Cu-Al-Mn-Based Shape Memory Alloys and Their Applications  
Materials Science and Engineering A, 2004, Vol. A378, S. 278-282
- [Sut2006] Sutou, Y., Omori, T., Koeda, N., Kainuma, R., Ishida, K.  
Effects of Grain Size and Texture on Damping Properties of Cu-Al-Mn-Based Shape Memory Alloys  
Materials Science and Engineering A, 2006, Vol. A438-440, S. 743-746
- [Tau1989] Tautzenberger, P.  
Dämpfungsvermögen von Formgedächtnislegierungen  
ZwF, 1989, Vol. 84, Nr. 4, S. 215-217
- [Thi2005] Thienhaus, S.  
Mikrostruktur und Phasenbildung hochorientierter TiNiCu- und

NiMnAl-Formgedächtnisschichten, hergestellt mittels Molekularstrahl-Epitaxie  
Dissertation, Universität Bonn, 2005

- [Vgl1995] Vogel, H.  
„Gehrtsen Physik“, 18. Auflage, Springer - Verlag, 1995
- [vHu1985-1] van Humbeeck, J., Leuven, K.U.  
High Damping Capacity Due to Microstructural Interfaces  
Role of Interfaces on Material Damping  
ASMs Materials Week, 13. - 17.10.1985, Toronto, Ontario, Kanada, S. 5 - 24
- [vHu1985-2] van Humbeeck, J., Delaey, L.  
The High Damping Capacity of Martensitic Copper - Zinc - Aluminium Alloys  
Role of Interfaces on Material Damping  
ASMs Materials Week, 13. - 17.10.1985, Toronto, Ontario, Kanada, S. 59 - 65
- [vHu2001-1] van Humbeeck, J.  
in: Schaller, R., Fantazzi, G., Gremaud, G. (Hrsg.)  
Mechanical Spectroscopy Q-1 2001, Trans. Tech. Publ., Uetikon-Zürich, 2001, S. 382-415
- [vHu2001-2] van Humbeeck, J.  
Shape Memory Alloys: A Material and a Technology  
Advanced Engineering Materials, 2001, Vol. 3, Nr. 11, S. 837 - 850
- [vHu2003] van Humbeeck, J.  
Damping Capacity of Thermoelastic Martensite in Shape Memory Alloys  
Journal of Alloys and Compounds, 2003, Vol. 355, S. 58 - 64
- [Vog2004] Vogelgesang, S., Leo, G.-S., Tonn, B.  
Thermal Analysis of Grain Refined Brass  
Livarski Vestnik, 2004, Vol. 51, S. 133 - 141
- [Wac1979] Wachtel, E., Winkler, R.  
Aufbau und magnetische Eigenschaften von Kupfer - Mangan - Alumi-

nium - Legierungen

Metall, 1979, Vol. 33, Nr. 11, S. 1160 - 1168

- [Wac1981] Wachtel, E., Winkler, R.  
Magnetische Eigenschaften strukturell geordneter Cu - Al - Mn - Legierungen  
Zeitschrift für Metallkunde, 1981, Vol. 72, Nr. 5, 340 - 348
- [Zak1995] Zak, H., Prader, P., Kneissl, A.C.  
Gefüge und Eigenschaften von Cu - Al - Mn - Formgedächtnislegierungen  
Metall, 1995, Vol. 49, Nr. 6, S. 415 - 418
- [Zak1996] Zak, H., Kneissl, A.C., Zatulskij, G.  
Shape Memory Effect in Cryogenic Cu - Al - Mn Alloys  
Scripta Materialia, 1996, Vol. 34, Nr. 3, S. 363 - 367
- [Zha1987] Zhang, Y., Hornbogen, E.  
Experimental Methods for the Analysis of Transformation Cycles in Shape Memory Alloys  
Zeitschrift für Metallkunde, 1987, Vol. 78, Nr. 11, S. 777 - 783